Über einige Verbindungen

von

ALDEHYDEN

mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Philosophischen Facultät der Universität Strassburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

EDUARD HEPP

aus Strassburg i/E.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von Johann Heinrich Eduard Heitz

Schlauchgasse, 5.

1875.

I.

Ueber die Verbindungen

von

MONOCHLORALDEHYD

mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Die zahlreichen organischen Verbindungen, obgleich an äusseren Eigenschaften sehr verschieden, lassen sich sämmtlich auf wenige Typen zurückführen, die stets mit denselben chemischen Eigenschaften durch alle Kohlenstoffreihen hindurch wiederkehren. So sehen wir die Alkohole, die Aldehyde, die Säuren, die Chloride, u. s. w. sich wiederholen immer dieselben Reactionen zeigend. Allen diesen Verbindungen liegen aber bestimmte Kohlenwasserstoffe zu Grund, aus denen man sie meistens auch praktisch ableiten kann, und so ist denn der Werth zu erklären, den die neuere Zeit auf das Studium der Kohlenwasserstoffe und speciell auf die Synthese derselben gelegt hat. Es ist wohl kein anderes Kapitel mit solcher Vorliebe studirt worden, und auch keines hat binnen kurzer Frist solch eine Menge von interessanten Resultaten geliefert.

Im Allgemeinen laufen alle Synthesen von Kohlenwasserstoffen darauf hin Methyl, Phenyl oder complicirtere Seitenketten in Grubengas, in Benzol oder in deren Abkömmlingen einzuführen. Dazu besass nun die Wissenschaft bis vor nicht zu langer Zeit beinahe nur eine Methode. Man liess höchst einfach die Natriumverbindung von einem Kohlenwasserstoff auf die Halogenverbindung eines Anderen einwirken, wobei Zersetzung in der Weise eintritt, dass sich eine Verbindung des Natriums mit dem Halogen bildet und die beiden Reste sich mit den durch den Austritt des Halogens und des Natriums freigewordenen Affinitäten an einander fügen.

$$CH_3Na + CH_3I = \underset{\text{Aethan}}{CH_3 \,.\, CH_3} + NaI$$

$$C_2H_5Na + CH_3I = \underset{\text{Propan}}{C_2H_5 \,.\, CH_3} + NaI$$

In vielen Fällen ist es sogar unnöthig die Natriumverbindung darzustellen, und es genügt zwei Chloride, Bromide oder Iodide mit Natrium zu behandeln um ihnen das Halogen zu entziehen und die beiden Reste an einander zu ketten. Die Reaction verläuft dabei ganz in der Weise, als ob vorübergehend die Natriumverbindung des einen Kohlenwasserstoffs sich bildete, diese aber auf das andere Halogenderivat, wie eben besprochen, reagirte. Nach dieser letztern Methode wurden namentlich sehr viele aromatische Kohlenwasserstoffe dargestellt; man erhielt aus Iodmethyl und Brombenzol Toluol, aus Iodäthyl und Brombenzol Aethylbenzol, u. s. w. Das Princip blieb aber immer dasselbe.

$$CH_3I + C_6H_5Na = NaI + \underset{\text{Toluol.}}{C_6H_5 \,.\, CH_3}$$

$$C_2H_5I + C_6H_5Na = NaI + \underset{\text{Aethylbenzol}}{C_6H_5 \,.\, C_2H_5}$$

Es lag nun der Gedanke nahe auf dieselbe Art und Weise zwei Phenylreste, sei es direkt, sei es durch andere Kohlenstoffgruppen zu verbinden. Das Erste gelingt: durch Behandeln von zwei Molekülen Brombenzol mit Natrium erhält man ein

Molekül Diphenyl, indem das Brom mit dem Natrium sich verbindet und die in Freiheit gesetzten Benzolreste sich verketten; dagegen war es bis jetzt nicht möglich entsprechend folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . CH_2Cl + C_6H_5Br + 2Na = C_6H_5 . CH_2C_6H_5 + NaBr + NaCl$$

aus Benzylchlorid und Brombenzol Diphenylmethan zu gewinnen.

Ein anderer Weg führt zum gewünschten Ziele. Erhitzt man nämlich nach Zincke Benzylchlorid mit Benzol auf 140° in zugeschmolzenen Röhren, so greift das Chlor des Benzylchlorids ein Wasserstoffatom des Benzols heraus um Salzsäure damit zu bilden und die beiden Reste verbinden sich zu einem zweifach phenylirtem Grubengas oder Diphenylmethan. Noch leichter geht die Reaction von Statten bei Gegenwart von Spuren von Zinkstaub, und ist sie einmal eingeleitet so bedarf es keines Zinkstaubs mehr — ein eclatantes Beispiel der leichten Beweglichkeit der Wasserstoffatome im Benzol zum Gegensatz der Petroleumkohlenwasserstoffen.

Diese leichte Beweglichkeit der Wasserstoffatomen im Benzol war übrigens schon durch das bekannte Verhalten dieses Kohlenwasserstoffes in helles Licht gesetzt. So wusste man dass die Salpetersäure auf das Benzol derart einwirkt, dass das Hydroxyl der Salpetersäure mit einem Wasserstoffatome des Benzols Wasser bildet, während die Gruppe NO_2 den Wasserstoff des Benzols vertritt.

$$NO_2 . OH + C_6H_6 = \underset{\text{Nitrobenzol.}}{C_6H_5 . NO_2} + H_2O$$

So erhält man Wasser und Sulfobenzid aus Schwefelsäureanhydrid und zwei Molekülen Benzol.

$$SO_3 + 2C_6H_6 = \underset{\text{Sulfobenzid.}}{\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \diagdown\!\diagup SO_2} + H_2O$$

Immer erfolgt durch den Eintritt des Salpetersäure oder Schwefelsäurerestes direkte Bindung zwischen Kohlenstoff und

Schwefel oder zwischen Kohlenstoff und Stickstoff. Konnte man nun nicht auch bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln Kohlenstoff an Kohlenstoff verketten, durch Wasserabspaltung zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Körpern, welche Hydroxyl an Kohlenstoff gebunden enthielten? Das Experiment antwortet bejahend und auf diese Weise ist es der Bæyer'schen Schule gelungen eine ganze Gruppe von neuen Körpern zu entdecken.

Ebenso nämlich wie Tolnol aus Iodmethyl und dem hypothetischen natriirten Benzol entstehet, so kann man es sich auch durch Wasserabspaltung zwischen Benzol und Methylalkohol enstanden denken.

In der That greift das Hydroxyl vom Holzgeist ein Wasserstoffatom vom Benzol heraus um Wasser damit zu bilden, so muss sich das Methyl mit der freien Affinität an den Benzolrest verketten; es muss das phenylirte Methan oder das Toluol entstehen.

$$C_6H_6 + CH_3 \,.\, OH = C_6H_5 \,.\, CH_3 + H_2O$$

Beim Holzgeist ist es nun zwar nicht gelungen die Reaction in dem Sinne zu leiten; bringt man aber in den Holzgeist an Stelle von äquivalenten Mengen Wasserstoff eine oder zwei Phenylgruppen hinein, so geht die Reaction äusserst leicht: aus dem einfach phenylirten Methylalkohol oder Benzylalkohol entstehet das Diphenylmethan, aus dem zweifach phenylirten oder Benzhydrol das Triphenylmethan.

Gehen wir nun vom Holzgeist zum nächst höheren Homologen, zum Aethylalkohol über, so dürfte man aus einem einfach phenylirten Aethylalkohol ein Diphenyläthan erwarten. Ein solcher phenylirter Aethylalkohol ist auch bekannt: der Alkokol des Acetophenons ist ja nichts anderes; aber schon hier macht sich der Umstand gelten, dass das Material höchst kostspielig und höchst schwierig zu beschaffen ist, so dass die Wissenschaft Herrn Prof. Bæyer besonderen Dank schuldig ist auch für die Synthese von diesem und ähnlichen Kohlenwasserstoffen eine allgemeine Methode gefunden zu haben.

In derselben Weise wie manche Alkohole verbinden sich bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln die Aldehyde

mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, und zwar ist diese höchst umfangreiche Classe von Verbindungen im Anschluss an die Verbindungen von Aldehyden mit Phenolen vor den bis jetzt besprochenen entdeckt worden. Bei ihrer Bildung greift der Sauerstoff der COH Gruppe zwei Wasserstoffatome von je zwei Benzolmolekülen heraus um Wasser damit zu bilden, und an die Stelle des zweiwerthigen Sauerstoffs treten zwei einwerthige Phenylreste in das Aldehydmolekül hinein. So gibt der Methylaldehyd mit Benzol dasselbe Diphenylmethan, das auch aus Benzylalkohol enstehet; so gibt der Aethylaldehyd das aus dem Acetophenonalkohol sich ableitende Diphenyläthan.

$$CH_2O + 2C_6H_6 = CH_2 \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

Diphenylmethan.

$$CH_3 . CHO + 2C_6H_6 = CH_3 . CH \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

Diphenyläthan.

Allerdings ist eine gewisse Beständigkeit der Aldehyden bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln zum Gelingen der Operation erforderlich, und Alles was diese Beständigkeit erhöhet kommt der Ausbeute zu Gute. Es darf uns daher nicht wundern dass Chloral, Dichloraldehyd und Crotonchloral durch die Leichtigkeit mit der sie sich mit Benzol verbinden und durch die Schönheit dieser Verbindungen gleich ausgezeichnet sind. Letztere bis jetzt nicht untersuchte Verbindung soll am Ende dieser Arbeit etwas näher beschrieben werden. Sie verdient einiges Interesse als erste Verbindung eines höheren Aldehydes mit Benzol, und es musste auch wenigstens versucht werden einige in Bezug auf die Stellung der Chloratome im Crotonchloral noch offene Fragen durch das Studium des neuen Kohlenwasserstoffes zu beantworten.

Noch mehr Interesse beansprucht das Verhalten des Aethylaldehydes gegen Benzol. Beim Beginn meiner Arbeit waren indess die eigenthümlichen Schwierigkeiten welche der Darstellung des Diphenyläthans entgegen treten noch nicht überwunden,

und es waren nur die ebenfalls nach dem gewöhnlichen Schema stattgefundenen Verbindungen von Chloral und Dichloraldehyd mit Benzol dargestellt und beschrieben. Die letzteren zeichnen sich durch ihre grosse Beständigkeit aus — wissen wir doch, zum Beispiel, dass die Verbindung von Chloral mit Benzol auch nach monatelangem Stehen mit Natriumamalgam immer noch Chlor enthielt — und nur eine Reaction schien bei diesen chlorhaltigen Derivaten ganz allgemeiner Natur zu sein, nämlich das Abspalten eines Moleküls Salzsäure aus je einem Molekül Kohlenwasserstoff unter Bildung von Abkömmlingen des Aethylens. So erhält man aus der Verbindung von Chloral mit Benzol, aus dem Diphenyltrichloräthan sei es durch trockene Destillation, sei es durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge Diphenyldichloräthylen entsprechend folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CH(C_6H_5)_2 \end{array} = HCl + \begin{array}{l} CCl_2 \\ \| \\ C(C_6H_5)_2 \end{array}$$

Es lag nun der Gedanke nahe auch den Monochloraldehyd mit Benzol zu verbinden. Findet dabei die Reaction wie gewöhnlich statt, so war durch Salzsäure Abspaltung aus dem Diphenylmonochloräthan ein chlorfreier Kohlenwasserstoff, ein Diphenyläthylen $CH_2 = C(C_6H_5)_2$ zu erwarten, und dies ist in der That auch der Fall. Durch Kochen von Diphenylmonochloräthan mit alkoholischer Kalilauge erhält man das bald zu beschreibende Diphenyläthylen; durch die trockene Destillation des ersteren Körpers erhält man aber auffallender Weise Stilben $C_6H_5 . CH = CH . C_6H_5$, also ein Diphenyläthylen in dem die zwei Benzolreste an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Es hat also hier eine molekülare Umlagerung statt gefunden.

Das Stilben steht aber in enger Beziehung mit einer ganzen Classe von Verbindungen, die sich vom Bittermandelöl ableiten und mit denen man lange Zeit theoretisch nichts anzufangen wusste, mit der sogenannten Benzoinreihe, und die so eben besprochene molekülare Umlagerung mahnt uns zu grosser Vorsicht in der Annahme der für diese Körper aufgestellten Constitutionsformeln. Sind die Benzolreste bei obigen Be-

dingungen so beweglich, so können ja auch in der Benzoinreihe wiederholt molekülare Umlagerungen stattfinden, und eine solche ist über jeden Zweifel erhoben. Aus dem Benzil (Oxydationsproduct: Benzoesäure) enstehet durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge Benzilsäure (Oxydationsproduct: Benzophenon) indem die früher an verschiedene Kohlenstoffatome gebundenen Benzolreste an ein und dasselbe Kohlenstoffatom herantreten, — gerade das entgegengesetzte Verhalten wie beim Stilben. Es ist dies der beste Beweis dass die molekülaren Umlagerungen von äusserst complicirten und bis jetzt unbekannten Verhältnissen abhängen.

Ebenso wie das Diphenylmonochloräthan durch trockene Destillation Stilben liefert, geben die Verbindungen von Monochloraldehyd mit den Homolgen des Benzols die bis jetzt unbekannten Homologen des Stilbens. Bald ist jedoch das Molekül gewissermassen so beschwert dass die Umlagerung nicht statt finden kann, und dies ist bereits der Fall bei der Verbindung von Monochloraldehyd mit Mesitylen, durch dessen trockene Destillation der normale Aethylenkörper entsteht. Beim Steinkohlentheerxylol so wie beim reinen Paraxylol begegnen wir einer theilweisen molekülaren Umlagerung. Was aber bei der Substitution von Methylgruppen im Benzol nur durch die Gegenwart dreier derselben zu erreichen ist, erreicht man schon durch die Substitution eines Chloratoms, und es verläuft somit die Destillation der Verbindung vom Monochloraldehyd mit Chlorbenzol in der normalen Art und Weise. Wie man sieht, erlaubt also diese Reihe von Erscheinungen einen etwas tieferen Blick als gewöhnlich in den Mechanismus der Atomen, und die verschiedene Wirkung der verschiedenen Substitutionen im Benzol tritt dabei in recht hellem Licht hervor.

Vorliegende Untersuchungen wurden unter der Leitung des Herrn Prof. Bæyer ausgeführt, und ich möchte nur noch an der Stelle meinem hochverehrten Lehrer den innigsten Dank aussprechen für die rege Theilnahme und das lebhafte Interesse, womit er dem Verlauf meiner Arbeit immer folgte.

Gewinnung des Monochloraldehydes.

Die ersten Angaben über den Monochloraldehyd stammen aus 1867. Es wurde damals von Saytzeff und Glinsky[1] auf eigenthümlicher Weise aus Chlorvinyl und unterchloriger Säure erhalten, wobei die Reaction wohl so aufzufassen ist, dass sich zuerst aus beiden Körpern ein Additionsproduct bildet, welches sich dann in seine beiden Bestandtheile, den Chloraldehyd und Salzsäure zerspaltet.

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CHCl \end{array} + \begin{array}{l} Cl \\ OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH\ \ Cl \\ \quad\ OH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH\ \ Cl \\ \quad\ OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHO \end{array} + HCl$$

Die Darstellung nach dieser Methode von irgendwie erheblicheren Quantitäten Monochloraldehyd wäre aber immerhin mit grossen Schwierigkeiten verbunden gewesen, und so musste man zunächst ermitteln wie sich der Aldehyd im Entstehungszustande gegen Benzol verhielte.

Am nächsten lag nun das schon von Lieben[2] beim Chloriren von 80 % Alkohol erhaltene Monochloracetal. Chlor wirkt nämlich, wie bekannt, zunächst einmal Wasserstoff substituirend auf Alkohol ein, und zwar tritt das Chlor an dasjenige Kohlenstoffatom, welches schon mit Hydroxyl verbunden ist. Das so erhaltene Chlorhydrin des Aethylidenglycols $CH_3 . CH \begin{array}{l} Cl \\ OH \end{array}$ kann aber für sich nicht bestehen, es spaltet sich in Salzsäure und Aldehyd, welcher mit dem vorhandenen überschüssigen Alkohol sogleich in Acetal sich umwandelt.

$$CH_3 . CHO + 2C_2H_5 . OH = \underset{\text{Acetal.}}{CH_3 . CH \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{array}} + H_2O$$

[1] Jahresbericht 1867, S. 563.

[2] Lieben, 1857. Ann. Chim. Phys., (3) 52, 313.

Wirkt nun Chlor weiter auf Acetal ein, so bleibt der Wasserstoff der Aldehydgruppe vollkommen unversehrt, und es wird nur noch das CH_3 angegriffen. So erhält man aus siedendem 44 % Alkohol beinahe reines Monochloracetal, aus 80 % dagegen bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemenge von Mono- und Dichloracetal, woraus Ersteres nur sehr schwer im reinen Zustande zu gewinnen ist.

Es ist demnach leicht erklärlich dass in neuerer Zeit das Monochloracetal meistens auf einer anderen Weise dargestellt wurde, sei es nach Bischoff [1] durch Einleiten einer berechneten Menge Chlor in reines Acetal, sei es nach den Angaben von Paterno [2] durch Kochen von Dichloräther mit absolutem Alkohol.

$$CH_2Cl \cdot CH \begin{matrix} Cl \\ OC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5 \cdot OH = HCl + CH_2Cl \cdot CH \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

Dichloräther. Monochloracetal.

Letztere Methode ist sicher die beste, und der Dichloräther selbst bildete den einzigen Ausgangspunkt für die nächstfolgenden Untersuchungen.

Leitet man nämlich Chlor in absoluten Aether ein, so wirkt das Chlor auch hier zunächst auf ein Wasserstoffatom der einen CH_2 Gruppe welche mit Sauerstoff in direkter Bindung steht, und man würde so den Aethyläther des vorigen Chlorhydrins, eine bei 97-98 siedende Flüssigkeit erhalten, welche von Würtz und Frapolli [3] durch Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Aldehydlösung dargestellt wurde. Diese Verbindung $CH_3 \cdot CH \begin{matrix} OC_2H_5 \\ Cl \end{matrix}$ wird nun ebenfalls von Chlor äusserst leicht angegriffen, und genau wie beim Alkohol tritt das Chlor nicht mehr in die CHCl Gruppe sondern in das damit verbundene CH_3, indem je nach Umständen 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome durch gleiche Mengen Chlor ersetzt werden.

[1] Bischoff, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, 1874, 630.

[2] Paterno u. Mazzara, Ber. d. deutsch. ehem. Gesellschaft, 1873, 1202.

[3] Würtz und Frapoli, Ann. Chem. Pharm., 108, 226.

Erst später und bei höherer Temperatur geht dann die Substitution weiter, und man erhält complicirte Producte, die im vorliegenden Falle kein weiteres Interesse verdienen.

Höchst eigenthümlich ist aber die Zersetzung der gechlorten Aether durch concentrirte Schwefelsäure: die Resultate derselben sind einfach Aethylschwefelsäure, Salzsäure und Aldehyd oder ein gechlortes Derivat desselben.

$$CH_3 . CH\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} + SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = SO_2\begin{matrix}OH\\OC^2H_5\end{matrix} + HCl + CH_3 . CHO$$

Aldehyd.

$$CH_2Cl . CH\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} + SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = SO_2\begin{matrix}OH\\OC_2H_5\end{matrix} + HCl + CH_2Cl . CHO$$

Monochloraldehyd.

Der Dichloräther bildet nun das Hauptprodukt, wenn man Aether bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor behandelt, und so ist denn ein Weg gefunden um sich den Monochloraldehyd leicht in beliebigen Mengen zu verschaffen.

Bis vor nicht zu langer Zeit war indess die Stellung der Chloratome in den gechlorten Aethern ein vollständiges Räthsel. Malaguti, welcher 1839 den Tetrachloräther beschrieb, hatte nämlich gleichzeitig angegeben, dass der Körper sich mit alkoholischer Kalilauge in Chlorkalium und Essigsäure zerspalte, und so nahm denn Gerhardt keinen Anstand ihm folgende Formel zu ertheilen.

$$\begin{matrix}CH_3 . CCl_2\\CH_3 . CCl_2\end{matrix}\Big\rangle O ,$$

den Tetrachloräther als Essigsäureanhydrid betrachtend, worin je zwei Atome Chlor ein Sauerstoffatom der Acetylgruppe ersetzen. Als nun später Lieben [1] den Dichloräther entdeckte, glaubte er annehmen zu dürfen, die beiden Chloratome seien ebenfalls in seinem Produkt zwischen den zwei Aethylgruppen symmetrisch vertheilt; im Laufe seiner Unternehmungen musste er aber diese Meinung fallen lassen, da sie sich mit

[1] Lieben, 1859. Ann. Chem. Pharm., 111, 121.

den von ihm [1] gefundenen Thatsachen schwer vereinigen liess. Ich will nur daran erinnern dass er aus Dichloräther, Aethyl- und Methylchloräther mit Phosphortribromid neben anderen Produkten immer Bromäthyl gewann, was doch sicher auf die Existenz einer unangegriffenen Aethylgruppe deutlich hinweist.

Aus diesen schönen Untersuchungen konnte jedoch kein Schluss gezogen werden auf die Stellung der beiden Chloratome in der einen Aethylgruppe, und bloss nach einer flüchtigen Angabe von Lieben, dass Essigsäure beim Zersetzen des Dichloräthers mit Kalilauge auftritt, wurde allgemein folgende Formel angenommen :

$$CH_3\ CCl_2\ OC_2H_5$$

und bald als allein feststehend betrachtet.

Während zwölf Jahren blieb nun die Sache unverändert, bis endlich sich Zweifel erhoben, und von zwei verschiedenen Seiten neue Versuche in Angriff genommen wurden. So konnte nun Abeljanz [2] nachweisen, dass durch Zersetzung des Dichloräthers auch keine Spur von Essigsäure gebildet wird, und andererseits wurde die Natur des Dichloräthers durch obige Zersetzung durch Schwefelsäure vollkommen aufgeklärt. Gleichzeitig und unabhängig von ihm war Jacobsen [3] zu demselben Resultat gekommen, und derselbe untersuchte auch die höheren Chlorderivate des Aethers, so dass die Einwirkung des Chlors auf Aether, obgleich von keiner praktischen Bedeutung, wohl jetzt eben so gut, wie diejenige des Chlors auf Alkohol bekannt ist.

Was die Darstellungsweise des Dichloräthers betrifft, so ist den Angaben von Lieben [4] absolut nichts hinzuzufügen, und ich muss mich damit begnügen, auf seine Arbeit hinzuweisen.

[1] Lieben, 1868. Ann. Chem. Pharm., 146, 180.

[2] Abeljanz, Ann. Chem. Pharm., 164, 197.

[3] Jacobsen, Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, 1871, 216.

[4] Lieben, Ann. Chem. Pharm., 146, 181-184.

I. Verbindung des Monochloraldehyds mit Benzol.

Wie schon öfters erwähnt, war der Dichloräther der einzige Ausgangspunkt zu meinen Untersuchungen.

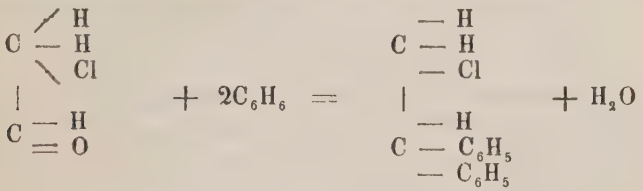
Benzol und Dichloräther wurden einfach in einem Kolben gemischt im Verhältniss von einem Molekül Dichloräther (143 Thl.) zu zwei Molekülen Benzol (156 Thl.), und nun wurde in kleinen Antheilen dem Gemische etwa das zweifache Volum concentrirter englischer Schwefelsäure unter beständigem Schütteln hinzugegeben. Dabei trübt sich zuerst die Flüssigkeit, Salzsäure entweicht in Strömen, und das Benzol scheidet sich als hellroth gefärbte Schicht auf der Oberfläche aus, während die untere Schicht tief roth gefärbt erscheint. Dann geht bei beständigem Schütteln die Farbe allmählig vom Hellrothen bis in's Dunkelbraune über, die Flüssigkeit wird immer mehr homogen, und am Ende lässt die Salzsäure Entwickelung bedeutend nach, ein Zeichen dass der Dichloräther vollständig zersetzt ist. Um eine zu starke Erhitzung zu vermeiden, muss man nur dafür sorgen, das Gemisch durch Eintauchen in kaltes Wasser beständig abzukühlen. Man lässt nun die Flüssigkeit einen Tag stehen und giesst die Masse in Wasser.

Auf diese Weise wird ein noch etwas braun gefärbtes Oel erhalten, welches nichts anderes ist, als das gewünschte Reaktionsprodukt. Schon durch einmalige Destillation mit Wasserdämpfen gewinnt man es nämlich im farblosen Zustande, während höhere Condensationsprodukte als dicke, zähflüssige Schmiere in der Retorte zurückbleiben, und dieses farblose Oel zeigt nun, abgesehen von den ganz ersten Portionen, beinahe quantitativ, die bald zu beschreibenden Reaktionen eines Diphenylmonochloräthans.

Da jedoch der Körper sich nicht unzersetzt destilliren lässt, und ich ihn auch nicht im festem Zustande erhalten konnte, so glaubte ich vorläufig von einer Analyse abstehen zu dürfen, da derselbe aller Kriterien ermangelt, an denen wir ein bestimmtes chemisches Individuum erkennen. Möglich ist es

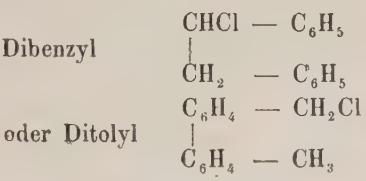
immerhin, dass bei andauernder Winterkälte der Körper erstarre, und ich werde nicht verfehlen, in dem Falle ihn näher zu beschreiben.

Trotzdem ist nicht dem geringsten Zweifel unterworfen, dass, ebenso wie bei allen Verbindungen von Aldehyden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, auch hier sich ein Molekül Monochloraldehyd mit zwei Molekülen Benzol unter Austritt von einem Molekül Wasser vereinigt, und dass so das Diphenylmonochloräthan, entsprechend folgender Gleichung, entsteht:



Diphenylmonochloräthan.

Es erscheint demnach die Verbindung als ein substituirtes Aethan, worin zwei mit demselben Kohlenstoffatom verbundene Wasserstoffatome durch zwei Phenylreste ersetzt sind. Auch ist sie mit einem substituirenten



isomer.

Produkte der trockenen Destillation.

Wird das so eben beschriebene Oel der trocknen Destillation unterworfen, so entweicht Salzsäure in Strömen, und man erhält absolut reines Stilben, während nur Spuren von Kohle in der Retorte zurück bleiben. Noch einfacher indess gelingt diese Darstellung, wenn man das rohe Oel mit Aether aufnimmt, den Aether nach dem Trocknen wieder abzieht und die zurückgebliebene pechartige Masse der trocknen Destillation unterwirft. Zunächst geht vor 200° etwas Oel über,

während Ströme von Salzsäure entweichen, dann folgt eine beträchtliche Quantität von sofort erstarrendem Stilben, und endlich bleiben in der Retorte höher condensirte Kohlenwasserstoffe, die sich nicht ohne Zersetzung destilliren lassen. Auch das auf diesem Wege erhaltene Stilben ist nach dem Auspressen und einmaligen Umkrystallisiren sofort rein, wie aus folgender Analyse erhellt.

0,1496 Substanz gaben bei der Verbrennung 0,5120 Kohlensäure, entsprechend 0,1396 Kohlenstoff und 0,0875 Wasser, entsprechend 0,00972 Wasserstoff:

	Berechnet:		Gefunden:
C_{14}	168	93,33	93,33
H_{12}	12	6,67	6,50
	180	100,00	

Der Kohlenwasserstoff hat also die empirische Formel $C_{14}H_{12}$, und seiner Entstehung nach kann ihm keine andere Constitution zugesprochen werden als durch die Formel $CH_2 = C(C_6H_5)_2$ ausgedrückt wird. Er wäre also als Aethylen zu betrachten, in dem zwei an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatome durch Benzolreste vertreten sind.

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH(C_6H_5)_2 \end{matrix} = HCl + \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ C(C_6H_5)_2 \end{matrix}$$

Alle Eigenschaften von diesem Kohlenwasserstoff stimmen aber absolut scharf für seine Identität mit dem von Laurent, 1843, entdeckten, und in neuerer Zeit von Limpricht und Schwanert[1] ausführlich untersuchten Stilben.

Aus Alkohol umkrystallisirt, sind es glänzende, irisirende Blättchen oder kurze Prismen, aus Aether prachtvolle Tafeln vom hexagonalen Typus[2]. Der Körper schmilzt bei 120°, sublimirt äuserst leicht und destillirt bei hoher Temperatur

[1] Limpricht und Schwanert, Ann. Chem. Pharm., 1868. 145, 330.

[2] Zincke, Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, 1872. 624,

unzersetzt. Er ist in kaltem Alkohol wenig, in kochendem Alkohol mehr, in Aether leicht löslich. In Lösung von Aether oder Schwefelkohlenstoff verbindet er sich direkt mit Brom, und das Bromadditionsprodukt scheidet sich sofort als weisse, seidenglänzende Nadeln aus, die sich sehr wenig in kochendem, absolutem Alkohol, etwas weniger in Aether und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in kochendem Xylol lösen. Sie schmelzen bei 235° und zersetzen sich bei der Destillation. Wird nun dieses Bromadditionsprodukt mit alkoholischem Kali während acht Stunden bei 150° etwa erhitzt, so erhält man einen bromfreien Kohlenwasserstoff, der in allen seinen Eigenschaften mit dem Tolan übereinstimmt. Er setzt sich beim Verdunsten seiner ätherischen Lösungen in grossen durchsichtigen, farblosen Tafeln, beim Verdünsten der weingeistigen Lösung in langen Säulen, und beim raschen Abkühlen der heiss gesättigten weingeistigen Lösung in Blättchen. In Aether und heissem Weingeist ist er aber leicht, in kaltem Weingeist weniger löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 60°; in höherer Temperatur destillirt er unverändert über.

Es ist somit auch nicht dem geringsten Zweifel unterworfen, dass hier wirklich Stilben vorliegt. Wie Zincke aber vor kurzem nachgewiesen hat, gibt Stilben bei der Oxydation Bittermandelöl und Benzoesäure, und es kann ihm somit keine andere Formel zukommen, als diejenige eines Diphenyläthylens, in welchem die zwei Benzolreste an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind:

$$\begin{matrix} CH \,.\, C_6H_5 \\ \| \\ CH \,.\, C_6H_5 \end{matrix}$$

Beim Destilliren von Diphenylmonochloräthan hat also bestimmt eine molekulare Umlagerung stattgefunden. In welcher Weise kann man wohl heutzutage noch nicht angeben; die sogenannten molekularen Umlagerungen sind ja dadurch charakterisirt, dass sie von der heutigen Theorie weder vorausgesagt noch erklärt werden, und man muss sich damit begnügen, die Thatsachen zu constatiren.

Die Veranlassung zur molekularen Umlagerung ist aber

sicher die bei hoher Temperatur frei werdende Salzsäure, und in der That erhält man ein isomeres Diphenyläthylen äusserst leicht durch Kochen von Diphenylmonochloräthan mit alkoholischer Kalilauge.

Ich will noch erwähnen, dass diese Reaktion im nahen Zusammenhang steht mit der von G. Goldschmiedt[1] beobachteten Bildung von Stilben beim Destilliren von Diphenyltrichloräthan über glühenden Zinkstaub. Bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher diese Verbindung Salzsäure abspaltet, ist es nicht unwahrscheinlich, wie schon Goldschmiedt unter anderem angeführt, dass im gebildeten Diphenyldichloräthylen zwei Atome Chlor durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt werden, und dass aus dem so erhaltenen Diphenyläthylen durch molekulare Umlagerung Stilben gebildet wird. Diese Umlagerung wird aber in dem Falle, wie in dem meinem, durch die vorhandene Salzsäure bei der hohen Temperatur bewirkt.

Uebrigens stehen solche Veränderungen in der Lage der Atomen nicht vereinzelt da, und gerade bei Derivaten vom Aethan sind sie ziemlich häufig beobachtet worden. So gibt nach Carius[2] rohes durch Ueberleiten von Aldehyddämpfen über Phosphorpentabromid erhaltenes Aethylidenbromür beim Erhitzen auf 180°, das damit isomere Aethylenbromür, so gibt, wie gleichzeitig Erlenmeyer[3] und Simpson[4] entdeckt haben, Aethylidenchlorid beim Erhitzen mit Cyankalium, Aethylencyanid und die daraus sich ableitende gewöhnliche Bernsteinsäure. In den beiden Fällen gehen, wie in dem meinem, zwei einwerthige Gruppen, die mit einem Kohlenstoffatom verbunden waren, an zwei verschiedene Kohlenstoffatome über. Aber auch für das umgekehrte Verhalten sind Beispiele vorhanden, wenn auch weniger zahlreich, und ich brauche nur an die von Würtz[5], beim Erhitzen von Chlorzink, beobachtete Umwandlung von Aethylenglycol in Aldehyd zu erinnern, womit

[1] Goldschmiedt, Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, 1873, 990.

[2] Carius, Ann. Chem. Pharm., 131, 177.

[3] Erlenmeyer, 1868, Ann. Chem. Pharm., 145, 365.

[4] Simpson, 1868, Ann. Chem. Pharm. 145, 373.

[5] Würtz, Ann. Chem. Pharm, 108, 86.

auch die von Carius[1] entdeckte Bildung von Aldehyd beim Erhitzen von Aethylenbromid mit Wasser im nahen Zusammenhange steht. In keinem von diesen Fällen ist aber auch nur die geringste Spur von Regelmässigkeit aufzufinden, und man muss sich, wie schon erwähnt, damit begnügen die Thatsachen zu constatiren.

Diphenyläthylen.

In einem Kolben, mit aufsteigendem Kühler, wurde rohes Diphenylmonochloräthan mit etwa dem zehnfachen Volum alkoholischer Kalilauge erhitzt. Nach achtstündigem Erhitzen wurde dann der Kühler umgekehrt, der Alkohol abgezogen, bis das Destillat beim Zusatz von Wasser sich zu trüben anfing, und das gebildete Oel mit Wasserdämpfen, mit denen es sehr leicht flüchtig ist, überdestillirt. Erst am Ende verlauft die Destillation sehr viel langsamer, wobei ein halbfester Körper übergeht.

Das so erhaltene Gemenge wurde nun einer fraktionnirten Destillation unterworfen. Vor 200° geht nur sehr wenig über, dann steigt das Thermometer sofort auf 275° und bleibt längere Zeit zwischen 277° und 280°; endlich, bei der letzten Fraktion steigt die Temperatur allmählig bis über die Thermometergrenze, und es destillirt ein fester, chlorfreier Kohlenwasserstoff über.

Das Hauptprodukt ist aber, wie schon erwähnt, die bei 277° siedende Flüssigkeit, welche nach zweimaliger Destillation über Natrium bei der Analyse folgende Resultate ergab:

0,0920 Gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3191 Kohlensäure, entsprechend 0, 08702 Kohlenstoff und 0,0545 Wasser, entsprechend 0,00605 Wasserstoff.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{14}	168	93,33	93,77
H_{12}	12	6,67	6,53
	180	100,00	

[1] Carius, Ann. Chem. Pharm., 131, 173. — Bæyer, Berichte, 1870, 70.

Der Kohlenwasserstoff hat also die empirische Formel $C_{14}H_{12}$, und nach seiner Entstehung, sowie nach seinen Eigenschaften ist er nichts anders als das schon früher erwartete Diphenyläthylen.

$$CH_2 = C\ (C_6H_5)_2$$

Er ist also als Aethylen zu betrachten, in dem zwei an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatome durch zwei einwerthige Phenylreste ersetzt sind.

Auch in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrt das Diphenyläthylen nicht im mindesten und wird bloss etwas dickflüssig. Es siedet bei 277° und lässt sich unverändert und ohne Rückstand destilliren.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist es ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, von hohem specifischem Gewicht und angenehmen Geruch. In Wasser ist es unlöslich, mit Aether und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar.

Es gibt mit Pikrinsäure keine Verbindung.

Oxydirende Substanzen verwandeln es in Kohlensäure, Wasser und Benzophenon.

$$CH_2 = C \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + 2O_2 = CO_2 + H_2O + CO \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das Diphenyläthylen. — Diphenyläthylen (1 Th.) wurde mit saurem chromsaurem Kalium (4 Thl.), Schwefelsäure (6 Th.) und Wasser (18 Th,). mehrere Stunden am Rückflusskühler erhitzt, der Rückstand nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt, und das beim Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel durch Destillation gereinigt. Man gewinnt so ein farbloses Oel, welches nur beim längeren Stehen in einer Kältemischung zu einer Krystallmasse erstarrt. Hineinwerfen eines Krystalls von Benzophenon befördert das Erstarren. Die so erhaltenen Krystalle sind in der That nichts anders als reines Benzophenon, welches durch seinen bei 48° liegenden Schmelzpunkt, durch seinen Geruch und durch sein Verhalten gegen Lösungsmittel als solches charakterisirt wurde.

Es ist somit der beste Beweis geliefert, dass wir es beim Isostilben nicht mit einer physikalischen, sondern mit einer chemischen Isomerie zu thun haben.

Vergleichen wir nun die Oxydation mit derjenigen des Diphenyläthans. Nach den Untersuchungen von Goldschmiedt[1] gibt das allerdings nur schwer oxydirbare Diphenyläthan bei der Oxydation mit Chromsäure nichts anders als Benzophenon, und es ist bis jetzt nicht gelungen das CH_3 einfach in die Carboxylgruppe zu verwandeln. Dies Enstehen von Benzophenon wäre der Bildung von Benzoesäure bei der Oxydation des Aethylbenzols zu vergleichen, indem in beiden Fällen jenes Kohlenstoffatom abgespalten wird, welches nicht mit einem Benzolreste in direkter Bindung ist. Immerhin könnte aber Diphenylessigsäure sich im Laufe der Reaktion bilden, und die Möglichkeit ihrer Auffindung ist noch nicht ausgeschlossen.

Beim Diphenyläthylen ist dagegen solch ein Zwischenprodukt auch nicht denkbar. Nach den heutigen Anschauungen muss das Molekül gerade an der Stelle zerfallen, wo die dichtere Kohlenstoffbindung stattfindet; es muss das Diphenyläthylen auch bei der gelindesten Oxydation sich glatt auf in Kohlensäure und Benzophenon zerspalten. Dies ist aber, wie wir bereits gesehen haben, auch der Fall.

Beim anhaltendem Kochen von Diphenyläthylen, mit stark verdünnter Salpetersäure konnte man ebenfalls das Entstehen von Benzophenon erwarten; indess wird das Diphenyläthylen sofort nitrirt, und man erhält ein Oel das nicht näher untersucht wurde. Dasselbe gilt für das Produkt der Einwirkung von rauchender Salpetersäure.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff beim Erhitzen auf unter Bildung einer Sulfosäure.

Einwirkung der Hitze auf Diphenyläthylen. — Diphenyläthan gibt bekanntlich beim Durchleiten durch glühende Röhren Stilben; es war demnach interessant auch das Verhalten vom Diphenyläthylen in der Hinsicht zu studiren.

[1] Goldschmiedt, Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, 1873, 1503.

Eine an ihren beiden Enden offene und mit Bimsteinstücken gefüllte Verbrennungsröhre wurde zur Rothgluth erhitzt. Durch das eine aufwärts gebogene Ende derselben konnte man mittelst eines Tropftrichters den Kohlenwasserstoff tropfenweise auf die erhitzten Bimsteinstücke fallen lassen; an das andere abwärts gebogene Ende war eine tubulirte Vorlage gebunden, um darin die gebildeten Produkte zu sammeln. Am Ende der Operation hatte sich nun die Röhre mit einer dicken Schicht von stark glänzender Kohle überzogen, und die Vorlage enthielt eine zugleich nach Benzol und nach Diphenyl riechende Flüssigkeit. Diese wurde aber nach dem Abdunsten des Benzol zur pechartigen Masse, und es konnte darin auch keine Spur von Stilben nachgewiesen werden.

Unter Beibehaltung der obigen Vorrichtung wurde jetzt im obern Theile der Verbrennungsröhre die Abflussröhre eines kleinen Siedekolbens befestigt, und dieser mit einem Salzsäureentwicklungsapparat in Verbindung gebracht. Man konnte so das Diphenyläthylen im Salzsäurestrom über die erhitzten Bimsteinstücke destilliren. Dabei blieb aber der Kohlenwasserstoff zum grössten Theil unverändert und auch diesmal war keine Spur von Stilben aufzufinden.

Einwirkung von Halogenen auf Diphenyläthylen. — Höchst charakteristisch ist das Verhalten von Diphenyläthylen gegen Brom.

Eine auch sehr verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird durch den Kohlenwasserstoff so lange entfärbt, bis auf ein Molekül desselben genau ein Molekül Brom verbraucht ist. Dann beginnt nach kurzer Frist eine lebhafte Bromwasserstoffsäureentwicklung, und aus dem Bromadditionsprodukt entsteht wenigstens theilweise ein durch Bromwasserstoffsäureabspaltung sich daraus ableitender Aethylenkörper, das Diphenylmonobromäthylen.

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CBr(C_6H_5 \end{array} = HBr + \begin{array}{l} CHBr \\ \| \\ C(C_6H_5)_2 \end{array}$$

Genau dasselbe findet statt, wenn man an Stelle des Schwefelkohlenstoffs Aether oder Chloroform anwendet, und in

keinem Falle wollte es gelingen, das reine Bromadditionsprodukt zu erhalten. Es wird so beim Verdunsten des Verdünnungsmittels ein farbloses Oel gewonnen, das noch beständig Bromwasserstoffsäure abgibt, und welches beim längern Stehen an der Luft zu prachtvollen langen Nadeln des obigen Körpers erstarrt. Noch schneller geschieht die Umwandlung, wenn man das Oel gelinde erhitzt oder sogar der trockenen Destillation unterwirft. Von Neuem entweicht dabei Bromwasserstoffsäure und es entsteht wieder der reine Aethylenkörper. Ob diese Bromwasserstoffsäure aber noch mit dem Körper chemisch verbunden war, oder ob sie, was wahrscheinlicher, nur in dem Oel gelöst das Krystallisiren desselben verhinderte, mag für den Augenblick dahin gestellt bleiben.

Zur Analyse wurde die Verbindung aus Aether Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Brombestimmung geschah durch Glühen mit reinem Aetzkalk in einer ziemlich langen Röhre. Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde die Substanz mit chromsaurem Blei in einer offenen Röhre verbrannt.

I. 0,2290 Gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,5449 Kohlensäure entsprechend 0,1486 Kohlenstoff und 0,0957 Wasser entsprechend 0,01063 Wasserstoff.

II. 0,4392 Gr. Substanz von einer andern Darstellung gaben 0,2831 Bromsilber und 0,0174 Silber entsprechend 0,1333 Br.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{14}	168	64,86	64,90
H_{11}	11	4,25	4,66
Br	80	30,89	30,37
	259	100,00	

Das Diphenylmonobromäthylen $CHBr = C(C_6H_5)_2$ bildet grosse bis zollange aber nicht messbare Prismen, die bei 50° schmelzen und über 300° unter geringer Zersetzung destilliren. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether, Aceton und Schwefelkohlenstoff. Aus allen diesen

Lösungsmitteln krystallisirt es aber ziemlich schwierig und zeigt nur zu gerne Ueberschmelzungserscheinungen.

In chemischer Hinsicht kann man es als Zwischenglied betrachten zwischen dem oben beschriebenen Diphenyläthylen und dem von Goldschmiedt[1] durch Kochen von Diphenyltribromäthan mit alkoholischer Kalilauge erhaltenen Diphenyldibromäthylen. Indessen genügt der Eintritt eines Bromatoms in das Diphenyläthylen, um ihm alle Eigenschaften eines Diphenyldibromäthylens zu verleihen, und es hat mein Körper den Charakter einer ungesättigten Verbindung gänzlich verloren. So verbindet er sich nicht mit Brom, und wird von einer Chromsäuremischung nur äusserst schwierig angegriffen. Ueberhaupt ist seine Reactionsfähigkeit eine sehr geringe zu nennen.

Iod wirkt auf das Diphenyläthylen nicht ein, zum Unterschiede von Styrol, mit dem es sonst grosse Analogie zeigt. Von Chlor wird es dagegen sehr leicht angegriffen.

In reines Diphenyläthylen wurde Chlorgas im langsamen Strome eingeleitet, während von aussen für gute Abkühlung gesorgt war. Chlorwasserstoffsäure entwich dabei in Strömen, und von Neuem trat Entwicklung von Salzsäure ein, als man das gebildete Produkt der trockenen Destillation unterwarf. Zur Analyse wurde das leicht erstarrende Destillat aus Aether Alkohol umkrystallisirt, und über Schwefelsäure getrocknet.

1,0017 Gr. Substanz gaben 1,1274 Chlorsilber und 0,0102 Silber entsprechend 0,28211 Chlor.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{14}	168	67,47	
H_{10}	10	4,02	
Cl_2	71	28,51	28,16
	249	100,00	

Es hat demnach der Körper genau dieselbe Zusammensetzung wie das von Herrn Prof. Bæyer durch Kochen von Diphenyltrichloräthan mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Di-

[1] Goldschmiedt, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 1873, 985.

phenyldichloräthylen. In physikalischer Hinsicht ist er ebenfalls von diesem nicht zu unterscheiden, und nach einer gütigen Mittheilung von Herrn Dr. Hintze stimmt auch die Krystallform genau überein, so dass an die Identität beider Verbindungen wohl kein Zweifel zu hegen ist.

Das Diphenyldichloräthylen schmilzt bei 80° und destillirt bei hoher Temperatur beinahe unzersetzt. Es ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger in Alkohol und Benzol. Aus heissem Alkohol schiesst es in bis über einen Zoll langen flachen Prismen, aus kalter alkoholischer Lösung in sehr schön ausgebildeten kurzen Säulen an. Aus einer Lösung in Aether Alkohol wird es endlich in Gestalt sehr langer Nadeln erhalten, und diese drei Krystalltypen zeigen identische dem monoklinen System angehörende Formen.

In chemischer Beziehung ist das Diphenyldichloräthylen dem Diphenylmonobromäthylen vollkommen analog und ist über dasselbe nichts weiteres zu erwähnen. Auch Diphenyldichloräthylen gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub Stilben, und man kann so durch einen kleinen Umweg das Isostilben in Stilben umwandeln, welches Resultat sich direct nicht erreichen lässt.

Einwirkung von Iodwasserstoffsäure auf Diphenyläthylen. — Diese Einwirkung sollte zum Diphenyläthan zurückführen. In der That als Diphenyläthylen mit Iodwasserstoffsäure (sd 127°) und rothem Phosphor mehrere Stunden einer Temperatur von 170° ausgesetzt wurde, erhielt man ein farbloses Oel, das physikalisch vom Diphenyläthylen nicht zu unterscheiden war, aber nicht mehr das charakteristische Verhalten gegen Brom zeigte. Höchst wahrscheinlich ist es Diphenyläthan; indess genügte die erhaltene Menge nicht zu einer Analyse.

Fester Kohlenwasserstoff als Nebenprodukt von Diphenyläthylen.. — Es wurde schon oben erwähnt, dass beim Rectificiren des rohen Diphenyläthylens am Ende der Destillation ein fester Kohlenwasserstoff übergeht. Dieser wurde aus Aether umkrystallisirt, und der Analyse unterworfen.

0,1679 Gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,5690 Kohlensäure entsprechend 0,15518 Kohlenstoff und 0,0939 Wasser entsprechend 0,01043 Wasserstoff.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_{12}$
Kohlenstoff	92,42	93,33
Wasserstoff	6,21	6,67

Aus dieser Analyse lässt sich somit kein sicherer Schluss ziehen, indess wird man es mir zugeben, dass höchst wahrscheinlich hier ein einfaches Condensationsprodukt vom Diphenyläthylen vorliegt. Solche Condensation ist aber leicht denkbar, wenn man annimmt, dass bei einem kleinen Theil von Diphenylmonochloräthan die Salzsäureabspaltung nicht innerhalb eines Moleküls stattfindet, sondern dass sich mehrere Moleküle unter Salzsäureaustritt zu einem Ganzen verbinden. So würde etwa aus zwei Molekülen Diphenylmonochloräthan

$$CH_2(Cl) - C(H) \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$
$$\begin{matrix} H_5C_6 \\ H_5C_6 \end{matrix} C(H) - CH_2(Cl)$$

folgender Körper entstehen.

$$CH_2 - C \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$
$$\begin{matrix} H_5C_6 \\ H_5C_6 \end{matrix} C - CH_2$$

Der so erhaltene feste Kohlenwasserstoff krystallisirt aus Aether in kleinen glänzenden Blättchen. Er schmilzt bei 190° und ist sehr schwer löslich in Alkohol und in Aether. Endlich kann ich noch anführen, dass er in Lösung von Aether sich direct mit Brom nicht verbindet. Leider konnte ich aber trotz der grossen in Arbeit genommenen Menge Dichloräther nicht genug Material zur weitern Untersuchung gewinnen.

Andere Entstehungsweisen von Stilben und Isostilben. — Die so eben besprochene Methode zur Gewinnung von Stilben

und von seinem Isomeren ist nicht die einzige, die sich uns darbietet und besonders jetzt wo ich die Eigenschaften dieser Körper kennen gelernt hatte, schien es mir interessant ihre Synthese auf andere Weise zu versuchen. So hätte man beide Kohlenwasserstoffe aus den beiden Chlorstyrolen $C_6H_5 . CCl = CH_2$ und $C_6H_5 . CH = CHCl$ erhalten können, indem man darin sei es nach der Fittig'schen oder nach der Zincke'schen Methode ein Chloratom durch die Phenylgruppe ersetzte. Bis jetzt ist mir aber solch eine Synthese nicht gelungen.

Noch finde ich in der chemischen Litteratur eine Angabe über ein sogenanntes Isostilben.

Im Laufe ihrer schönen Unternehmungen über das Benzoin erhielten nämlich Iena und Limpricht [1] beim Destilliren von Benzoin über glühenden Zinkstaub unter Anderen eine ölförmige Verbindung, die bei circa 260° siedete und auf welche das Brom in ätherischer Lösung scheinbar ohne Einwirkung blieb. Dessen ungeachtet und trotz einer nicht gut passenden Analyse, glaubten letztgenannte Forscher einen mit Stilben isomeren oder polymeren Körper unter den Händen zu haben. Das ganze Verhalten ist aber, wie man sieht, eher dasjenige vom Diphenyläthan als vom Diphenyläthylen und auch eine Analyse von Iena und Limpricht gibt für Diphenyläthan gut passende Zahlen.

	Iena u. Limpricht				
	Berechnet für $C_{14}H_{12}$		Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}$	
Kohlenstoff .	168	93,33	92,3	168	92,31
Wasserstoff .	12	6,67	7,2	14	7,69
	180	100,00		182	180,00

Ich glaubte es demnach von nicht geringem Interesse das Experiment zu wiederholen, indem ich mein Augenmerk speciell auf die Oxydationsproducte richtete.

Das von mir angewandte Benzoin war von Merck in Darmstadt bezogen und schmolz constant bei 136°. Ich erhielt nun

[1] Iena u. Limpricht 1870. Ann. Chem. Pharm. 155,91.

genau nach den Angaben verfahrend ebenfalls ein farbloses bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr erstarrendes Oel und unterwarf es sofort der Oxydation mit dem gewöhnlichen Chromsäuregemisch. Nach eintägigem Kochen war indess in der Flüssigkeit nichts anders als eine geringe Menge Benzoesäure aufzufinden. Von Benzophenon auch keine Spur. Ich wiederholte das Experiment noch einmal, aber mit demselben Erfolg. Eine weitere Untersuchung des immer nur in sehr geringer Menge auftretenden Oeles lag ausserhalb der Grenzen meiner Arbeit, und nur so viel kann ich mit Sicherheit behaupten, dass das von mir untersuchte Oel weder Diphenyläthylen noch Diphenyläthan enthielt. Immerhin ist es aber möglich dass Iena und Limpricht solches unter den Händen gehabt haben.

Noch möchte ich erwähnen dass nach Zincke [1] Benzoin bei der Oxydation nur Bittermandöl und Benzoesäure liefert, und auch bei meinem Benzoin konnte ich nichts anderes erhalten. Ist demnach die ölförmige Verbindung Diphenyläthan — ein polymeres kann es wegen seines niedrigen Siedepunktes nicht sein — so muss man entweder das Benzoin als ein Gemenge betrachten oder bei der Destillation mit Zinkstaub eine theilweise molekulare Umlagerung zu Hülfe ziehen. Solch einer theilweisen molekularen Umlagerung werden wir im Laufe dieser Arbeit begegnen. Um einen solchen Schluss zu erlauben, müssen aber die Thatsachen anders feststehen als dies der Fall ist, und besonders hätten Iena und Limpricht das Verhalten ihrer ölförmigen Verbindung gegen Oxydationsmittel unbedingt untersuchen müssen.

[1] Zincke. Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 1871, 839.

II. Verbindung des Monochloraldehyds mit Toluol.

Genau dasselbe wie beim Benzol findet beim Toluol statt. Das Ditolylmonochloräthan wurde nicht näher untersucht, dagegen studirte ich das Ditolyläthylen und das Dimethylstilben, letzteres in Gemeinschaft mit Herrn Dr. G. Goldschmiedt. Eine vorläufige Mittheilung über unsere gemeinschaftliche Arbeit ist in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft erschienen.

Ditolyläthylen.

Der Kohlenwasserstoff wurde ganz auf dieselbe Weise als das Diphenyläthylen gewonnen und es würde eine genaue Beschreibung des Verfahrens nur eine Wiederholung des Vorigen sein. Ich will indess bemerken dass bei der Darstellung des Ditolylmonochloräthans die Reaction sehr viel energischer ist als bei der Darstellung der Verbindung von Monochloraldehyd mit Benzol, und es ist für gute Kühlung weit grössere Sorge zu tragen. Es wurde so ein noch stark braun gefärbtes Oel erhalten, welches nach dem Kochen mit alkoholischer Kalilauge und entsprechender Behandlung das rohe Ditolyläthylen als farbloses Oel liefert.

Dieses Oel wurde nun einer fractionnirten Destillation unterworfen. Auch hier geht zunächst ein kleiner Theil etwa bei 180° über, dann steigt das Thermometer sofort auf 300° und bleibt längere Zeit zwischen 304-307, endlich steigt die Temperatur allmählich bis über die Thermometergrenze und die übergegangene Portion erstarrt theilweise zu einem festen Körper. Der so erhaltene feste Kohlenwasserstoff ist aber in noch geringerer Menge als beim Benzol.

Das Hauptprodukt ist, wie schon erwähnt, die bei 304-305° siedende Flüssigkeit, welche nach zweimaliger Destillation über Natrium bei der Analyse folgende Resultate ergab:

0,1112 Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3759 Kohlensäure entsprechend 0,10252 Kohlenstoff und 0,0788 Wasser entsprechend 0,00875 Wasserstoff.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{16}	192	92,31	92,19
H_{16}	16	7,69	7,87
	208	100,00	

Der Kohlenwasserstoff hat also die empirische Formel $C_{16}H_{16}$, und nach seiner Entstehung sowie nach seinen Eigenschaften ist er nichts anders als das Ditolyläthylen.

$$CH_2 = C \begin{cases} C_6H_4 \cdot CH_3 \\ C_6H_4 \cdot CH_3 \end{cases}$$

Er ist also als Aethylen zu betrachten in dem zwei an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatome durch Toluolreste ersetzt sind.

Auch in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrt das Ditolyläthylen nicht im mindesten und wird bloss etwas dickflüssig. Es siedet bei 304-305° und lässt sich unverändert und ohne Rückstand destilliren.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist es ein farbloses stark lichtbrechendes Oel von hohem specifischem Gewicht und angenehmem Geruch. In Wasser ist es unlöslich, mit Aether und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar.

Auch in chemischer Hinsicht ist das Ditolyläthylen dem Diphenyläthylen vollkommen analog. So zeigt es gegen Brom genau dasselbe Verhalten. Eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird durch den Kohlenwasserstoff so lange entfärbt bis auf ein Molekül desselben genau ein Molekül Brom verbraucht ist, dann entweicht Bromwasserstoffsäure in Strömen, und es bleibt ein farbloses Oel zurück: das Ditolylmonobromäthylen. Dieser Körper erstarrt aber ungleich schwieriger als die entsprechende Benzolverbindung.

Es schien noch interessant das Verhalten des Ditolyläthylens gegen Oxydationsmittel zu studiren. In einem kleinen Kolben wurden 9 Theile concentrirter Schwefelsäure mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und damit 6 Theile Kaliumbichromat zusammengebracht. Als ich nun zu dem noch nicht vollständig erkaltetem Gemische etwa einen Gramm Kohlenwasserstoff hinzugab, fand sofort beträchtliche Erwärmung

statt, das Oel wurde unter Kohlensäureentwicklung lebhaft angegriffen, und nach Verlauf von wenigen Minuten war die Reaction zu Ende. Um sicher zu gehen wurde jetzt noch nachträglich erhitzt, dann die Masse in Wasser gegossen und das gebildete Oel in Aether aufgenommen. Nach Verdunsten des Aethers blieben prachtvolle Prismen zurück die bei 94° schmelzen. Es ist dies das von den Herrn Weiler und O. Fischer[1] erhaltene und näher beschriebene Ditolylketon

$$CO \begin{cases} C_6H_4 \cdot CH_3 \\ C_6H_4 \cdot CH_3 \end{cases}$$

Weiteres Studium des Ditolyläthylens hatte für mich kein Interesse.

Dimethylstilben.

Ueber die Darstellung ist nach dem beim Stilben gesagten nichts mehr anzuführen.

Das Dimethylstilben bildet irisirende Blättchen, die bei 176-177° unter vorherigem Erweichen schmelzen und sublimiren; es siedet über 300°. Die Zusammensetzung ist folgende:

	Berechnet.		Gefunden.
C_{16}	192	92.31	92,07
H_{16}	16	7,69	7,80
	208	100,00	

Darnach kommt dem Körper die Formel

$$\begin{array}{l} HC \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \| \\ HC \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$$

zu.

Im Allgemeinen zeigt das Dimethylstilben in seinen Eigenschaften die auffallendste Analogie mit dem Stilben. Es ist löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether, kochendem Alkohol, aber weniger leicht als das Stilben.

[1] Weiler, Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, 1874, 1181. — O. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, 1874, 1191.

Verhalten von Dimethylstilben gegen Brom. — Der Kohlenwasserstoff in Lösung von Aether oder Schwefelkohlenstoff verbindet sich direkt mit Brom; das entstandene Bromid scheidet sich aber meistens nicht sogleich aus, wie dies beim Stilben der Fall ist, sondern erst nach einigen Stunden. Zur Darstellung wurde eine Lösung in Schwefelkohlenstoff verwendet; aus der Mutterlauge scheiden sich beim Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs Nadeln ab, die sich durch ihre viel leichtere Löslichkeit von dem Bromid unterscheiden. Bis jetzt wurden dieselben nicht näher untersucht; sie entsprechen wohl den von Limpricht und Schwanert[1] bei gleicher Behandlung des Stilbens erhaltenen Nebenprodukten.

Das zuerst herausgefallene Bromid wurde wiederholt mit kochendem Alkohol gewaschen und analysirt.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{16}H_{16}Br_2$
Brom . .	42,74	43,47

Der Kohlenwasserstoff hat also 2 Brom aufgenommen und das Bromid entspricht der Formel

$$\begin{array}{l} BrHC \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3 \\ | \\ BrHC \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3 \end{array}$$

Das Dimethylstilbenbromid bildet sehr kleine, blendend weisse, glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 207-209° beobachtet wurde; dieselben bräunen sich schon vor dem Schmelzen und zersetzen sich bei weiterem Erhitzen. Sie sind sehr wenig löslich in Aether und kochendem Alkohol, etwas mehr in Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in kochendem Xylol.

Wird Dimethylstilbenbromid mit alkoholischer Kalilauge im Rohre auf etwa 140° erhitzt, so werden 2BrH abgespalten und man erhält Dimethyltolan.

$$\begin{array}{l} C \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3 \\ \| \\ C \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3 \end{array}$$

[1] Limpricht und Schwanert. Ann. Chem. Pharm. 153,127.

Dasselbe bildet aus Alkohol krystallisirt schöne, bis einen Zoll lange Nadeln, aus Aether silberglänzende Blättchen; in beiden Lösungsmitteln ist es ziemlich löslich. Der Schmelzpunkt ist bei 136°.

Verhalten des Dimethylstilbens gegen Chromsäure. — Stilben gibt bei der Oxydation, wie schon Limpricht und Schwanert[1] angaben und Zincke[2] ausführlich untersucht hat, Bittermandelöl und Benzoesäure; es war interessant zu prüfen, wie das Dimethylstilben sich gegen Oxydationsmittel verhielte.

Ein Gramm Dimethylstilben wurde mit 10 Gramm saurem chromsaurem Kalium und 15 Gramm Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt war, am Rückflusskühler erhitzt. Dabei fand eine nicht sehr heftige Kohlensäureentwicklung statt, die durch Barytwasser nachgewiesen wurde, und nach kurzer Zeit war der Kohlenwasserstoff vollkommen verschwunden. Beim Erkalten schied sich nun eine weisse nicht krystallinische Säure an den Wänden des Kölbchens ab, in grösserer Menge noch beim Verdünnen mit Wasser. Die Säure wurde abfiltrirt, in kohlensaurem Natron gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt und zur weiteren Reinigung mit Wasser ausgekocht. Beim Auskochen mit Wasser trat unzweideutig der Geruch nach Benzoesäure auf; die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure erwies sich als reine Terephtalsäure.

Auf Isophtalsäure wurde nach der bekannten Fittig'schen[3] Methode geprüft. Die Säure wurde mit Wasser und kohlensaurem Barium bis zur neutralen Reaction gekocht, und die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen verdampft. Während des Eindampfens schied sich der grösste Theil des terephtalsauren Bariums ab. War die Isophtalsäure vorhanden, so hatte man sie jetzt an Barium gebunden in der heiss filtrirten Lösung, aber die daraus mit Salzsäure frei gemachte Säure sublimirte über 300° ohne zu schmelzen, und es konnte dies in einem Capillarröhrchen beliebig oft wiederholt werden.

[1] Limpricht und Schwanert, Ann. Chem. Pharm. 145,334.

[2] Zincke, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft 1871, 839.

[3] Fittig, 1870. Ann. Chem. Pharm. 153, 269.

Die Oxydation des Dimethylstilbens erfolgt demnach, wenn man von der geringen Kohlensäurebildung absieht, entsprechend folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} HC \\ \| \\ HC \end{matrix} \begin{matrix} . \ C_6H_4 \ . \ CH_3 \\ . \ C_6H_4 \ . \ CH_3 \end{matrix} + 10\,O = 2C_6H_4 \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix} + 2H_2O$$

und es steht dies Verhalten im vollkommenen Einklange mit dem was wir über die Oxydation des Stilbens wissen. Verhält sich nämlich das Stilben bei der Oxydation etwa wie Toluol, so muss das Dimethylstilben sich wie ein Benzol verhalten in dem zwei Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt sind, und es muss als Endprodukt der Oxydation eine der drei Phtalsäuren entstehen.

Verhalten des Dimethylstilbens gegen verd. Salpetersäure. — Bei allen bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe, in welchen zwei Wasserstoffatome durch Alkoholradicale vertreten sind, wird durch verdünnte Salpetersäure nur das eine derselben in die Carboxylgruppe umgewandelt. Erinnert man sich nun dass Verbindungen, welche dichter gebundene und wasserstoffärmere Kohlenstoffatome enthalten, besonders leicht an der Stelle zerfallen, wo die dichtere Kohlenstoffbindung stattfindet, so musste es wahrscheinlich erscheinen, dass beim Dimethylstilben die doppeltgebundenen Kohlenstoffatome durch Sauerstoff gesprengt würden und dass aus einem Molekül Dimethylstilben zwei Moleküle Toluylsäure entstünden. Der Versuch hat die Richtigheit dieser Voraussetzung vollkommen bestätigt.

Ein Volum Salpetersäure von specifischem Gewicht 1,4 wurde mit 4 Volumen Wasser verdünnt und das Dimethylstilben einen Tag lang damit gekocht; es hatte sich zum grössten Theil gelöst und beim Erkalten schied sich eine weisse krystallinische Säure ab. Diese wurde mit Wasserdämpfen destillirt, abfiltrirt, dann durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure von etwas gleichzeitig gebildeter Nitrosäure befreit, in kohlensaurem Natron gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt und durch Sublimation gereinigt. Die so erhaltene

Säure zeigte vor und nach dem Sublimiren den Schmelzpunkt 176, der der Paratoluylsäure zukommt.

Um jeden Zweifel an der Identität der Säure mit der Paratoluylsäure zu beseitigen, wurde das Silbersalz durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes dargestellt und analysirt. Es ist ein weisser, käsiger Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen wurde, und der aus heissem Wasser in kleinen Nadeln krystallisirt.

Die Silberbestimmung ergab:

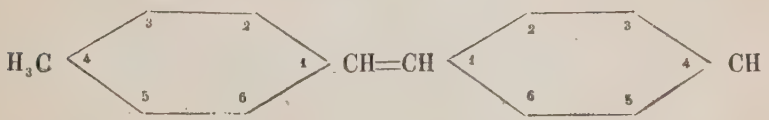
	Gefunden.	Berechnet für $C_6H_7O_2Ag$
Silber	44,9	44,4

Der höhere Silbergehalt erklärt sich durch geringe Schwärzung des Salzes während des Trocknens.

Es hat demnach die Oxydation nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$\begin{matrix} HC - C_6H_4 \,.\, CH_3 \\ \| \\ HC - C_6H_4 \,.\, CH_3 \end{matrix} + 2O_2 = 2C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix} \qquad (1,4)$$

und die Entstehung, sowohl der Paratoluylsäure als der Terephtalsäure, ohne Beimengung der isomeren Säuren, beweist dass dem Kohlenwasserstoff die Parastellung zukommt. Auch sieht man dass die beiden durch die Acetylengruppe verbundenen Toluolreste sich gleichmässig verhalten. Das Dimethylstilben hat also folgende Formel:



und dies steht im Einklange mit der Thatsache, dass bei Substitutionen im Toluol der Hauptmenge nach Körper der Parareihe entstehen.

III. Verbindung des Monochloraldehyds mit Aethylbenzol.

Das angewandte Aethylbenzol siedete constant bei 134° und war nach der bekannten Fittig'schen[1] Methode aus Brombenzol und Aethylbromür bereitet worden. Wegen der Kostbarkeit des Materials wurde indess mit besonderer Vorliebe nur das Destillationsprodukt des rohen Diäthyldiphenylmonochloräthans

$$CH_2Cl \,.\, CH \begin{cases} C_6H_4 \,,\, C_2H_5 \\ C_6H_4 \,.\, C_2H_5 \end{cases}$$

untersucht, erstens, weil es mir interessant schien, ob die beim Benzol und Toluol stattfindende Umlagerung auch bei höheren Kohlenwasserstoffen vor sich geht, und zweitens, wegen bald anzuführenden Gründen. Die Reaktion verläuft nun beim Aethylbenzol in derselben Weise wie beim Benzol oder Toluol und das Diäthylstilben wurde genau auf die schon öfters besprochene Weise erhalten; es empfiehlt sich indess die trockene Destillation in einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Thermometer vorzunehmen. Die zwischen 200° und 300° aufgefangene Portion erstarrt dann meistens sehr schnell, wenn auch nicht sofort, wie beim Stilben oder Dimethylstilben. Um einen Begriff über die Ausbeute zu geben, will ich erwähnen, dass ich aus 48 Gr. Dichloräther und 70 Gr. Aethylbenzol in einer Operation 12,5 Gr. Diäthylstilben gewann.

Nach dem Auspressen und einmaligen Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol wurde der Kohlenwasserstoff der Analyse unterworfen.

0,1331 Gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4457 Kohlensäure, entsprechend 0,1215 Kohlenstoff und 0,1005 Wasser, entsprechend 0,01116 Wasserstoff.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{18}	216	91,53	91,32
H_{20}	20	8,47	8,39
	236	100,00	

[1] Fittig und König, 1867, Ann. chem. Pharm, 144, 278.

Der Kohlenwasserstoff hat also die empirische Formel $C_{18}H_{20}$, und nach seinen Eigenschaften ist er nichts anders als das Diäthylstilben.

$$\begin{matrix} HC \,.\, C_6H_4 \,.\, C_2H_5 \\ \| \\ HC \,.\, C_6H_4 \,.\, C_2H_5 \end{matrix}$$

Er ist also als Aethylen zu betrachten, in dem zwei nicht an demselben Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatome durch Aethylbenzolreste ersetzt sind.

Das Diäthylstilben bildet farblose, geruchlose, perlmutterglänzende Blättchen, die in kaltem Alkohol wenig, in kochendem Alkohol mehr, in Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind. Es ist im Allgemeinen vielleicht etwas leichter löslich als das Dimethylstilben. Der Schmelzpunkt liegt bei 134°,5; es destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt.

Der Kohlenwasserstoff in Lösung von Aether oder Schwefelkohlenstoff verbindet sich direkt mit Brom; man mag indess die Lösung auch ziemlich verdünnen, immer findet eine lebhafte Bromwasserstoffsäure Entwicklung statt. Diese wurde bekanntlich auch beim Bromiren des Stilben und Dimethylstilbens beobachtet, indem aus den einfachen Bromadditionsprodukten durch Bromwasserstoffsäure Abspaltung Aethylenkörper entstehen; die Aethylenkörper sind aber Nebenprodukte und Bromwasserstoffsäure entweicht nur in geringer Menge. Zur Darstellung wurde eine Lösung in Schwefelkohlenstoff verwendet. Das nach einiger Zeit herausgefallene Bromid wurde sofort abfiltrirt, mit kochendem Alkohol wiederholt gewaschen und analysirt. Zwei Brombestimmungen ergaben, die Eine 52,60 %, die Andere 52,23 %, für das einfache Bromadditionsprodukt.

$$\begin{matrix} BrHC - C_6H_4 \,.\, C_2H_5 \\ BrHC - C_6H_4 \,.\, C_2H_5 \end{matrix} = C_{18}H_{20}Br_2$$

berechnet sich 40,40 %. Es hat demnach unzweifelhaft das Brom zugleich Wasserstoffsubstituirend gewirkt, und zwar höchst wahrscheinlich auf die im Diäthylstilben enthaltenen

Aethylreste. Für $C_{18}H_{18}Br_4$ berechnet sich aber 57,76, für $C_{18}H_{17}Br_3$ 50,74. Eine einfache chemische Verbindung lag also nicht vor. In physikalischer Hinsicht war der Körper den Bromiden des Stilbens und des Dimethylstilbens vollkommen analog. Er bildete kleine, glänzende, blendend weisse Nadeln, die bei 197° unter vorheriger Bräunung zu schmelzen anfingen. In Aether und kochendem Alkohol ist er sehr wenig löslich, etwas mehr in Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in kochendem Xylol.

Bei einer anderen Darstellung wurde der Schmelzpunkt bei 205° beobachtet, und die Brombestimmung ergab 54,30 %.

In den Mutterlaugen blieb jedesmal ein leicht lösliches Bromid, das nicht näher untersucht wurde.

Ich zweifle nicht daran, dass ich unter anderen Bedingungen zu einem einheitlichen Produkt gekommen wäre. Indess genügte die vorhandene Menge Kohlenwasserstoff nicht mehr zur weiteren Untersuchung.

Am meisten Interesse beansprucht das Verhalten des Diäthylstilbens gegen Oxydationsmittel. Stilben verhält sich bei der Oxydation wie Toluol, Dimethylstilben wie Xylol; das Diäthylstilben dagegen konnte bei der Oxydation nicht dasselbe Verhalten wie das Aethylmethylbenzol zeigen. Findet nämlich in einem Benzolatom Substitution von zwei verschiedenen Alkoholradikalen statt, so wird bei der Oxydation derjenige zuerst angegriffen, welchem der höchste Kohlenstoffgehalt zukommt. Aus Aethylmethylbenzol entsteht Paratoluylsäure, aus Aethyldimethylbenzol Xylylsäure; dem entsprechend müsste aus dem Diäthylstilben eine Säure.

$$\begin{array}{l} HC - C_6H_4 \,.\, CO_2H \\ \| \\ HC - C_6H_4 \,.\, CO_2H \end{array}$$

entstehen.

Aber neben dem Aethylrest ist im Diäthylstilben ein Kohlenstoffatom, welches durch zwei Affinitäten mit einem anderen Kohlenstoffatom verbunden ist und bekanntlich zerfallen solche ungesättigte Verbindungen, besonders leicht an der Stelle wo

dichtere Bindung stattfindet. Man würde also aus einem Molekül Diäthylstilben zwei Molekülen Aethylbenzoesäure

$$C_6H_4 \begin{cases} C_2H_5 \\ CO_2H \end{cases}$$

erhalten können.

Endlich ist es möglich, dass der Aethylrest ebenso leicht oxydirt wird als das doppeltgebundene Kohlenstoffatom, und es verliefe in dem Falle die Reaktion gemäss folgender Gleichung.

$$\begin{matrix} HC - C_6H_4 \cdot C_2H_5 \\ \| \\ HC - C_6H_4 \cdot C_2H_5 \end{matrix} + 8O_2 = 2C_6H_4 \begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases} + 2CO_2 + 4H_2O$$

Aus einem Molekül Diäthylstilben würden zwei Moleküle von einer der drei Phtalsäuren entstehen.

Das Experiment allein konnte nachweisen, welcher von den drei Fällen in Wirklichkeit stattfindet, und die Entscheidung dieser Frage war es hauptsächlich, welche mich zur Darstellung und Untersuchung des Diäthylstilbens veranlasste.

1 Vol. Salpetersäure wurde mit dem 3 1/2fachen Vol. Wasser verdünnt und damit der Kohlenwasserstoff am Rückflusskühler in gelindem Sieden gehalten. Dabei beginnt schon nach kurzer Zeit die Ausscheidung einer weissen, nicht krystallinischen Säure, deren Menge langsam zunimmt. Nach zwei Tagen waren etwa 2/3 des Kohlenwasserstoffs oxydirt. Es wurde nun die gebildete Säure abgegossen, und der rückständige Kohlenwasserstoff mit frischer Salpetersäure in derselben Weise behandelt, bis auch diese Portion beinahe vollständig oxydirt war. Die so gewonnene Säure wurde in kohlensaurem Natron gelöst, mit Salzsäure gefällt und mit Wasserdämpfen destillirt. Mit Wasserdämpfen ging indess nichts über, und im Kolben blieb eine auch in kochendem Wasser unlösliche Säure. Diese ist nur durch anhaltendes Kochen, mit Zinn und Salzsäure von einer grossen Menge gleichzeitig gebildeter Nitrosäure zu befreien. Es geschieht sehr leicht, dass beim Versetzen mit kohlensaurem Natron die

filtrirte Lösung noch einen Stich in's Gelbe zeigt, und in dem Falle bleibt nichts anderes übrig, als die mit Salzsäure gefällte Säure nochmals mit Zinn und Salzsäure zu behandeln. Aus der farblosen Lösung scheidet nun Salzsäure reine Terephtalsäure aus.

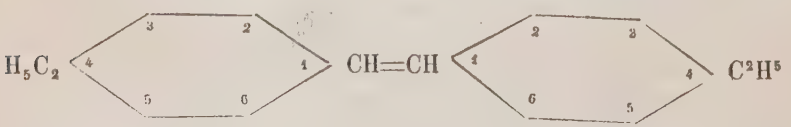
Es ist ein weisses, geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, Aether und Alkohol. Beim Erhitzen über 300° sublimirt es, ohne zu schmelzen, und diese Erscheinung lässt sich in einem Capillarröhrchen beliebig oft wiederholen. Alle diese Eigenschaften sind so charakteristisch, dass ich von einer Analyse wohl Abstand nehmen durfte.

Ich will noch darauf aufmerksam machen, dass auch Aethylbenzoesäure beim Oxydiren mit Salpetersäure Terephtalsäure gibt; indess bemerkt Fittig[1] ausdrücklich, dass sich keine Spur dieser letzteren bildet, wenn man Salpetersäure von 1,39 spec. Gew. mit 2 1/2 Vol. Wasser verdünnt. In meinem Falle, wo ich Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. mit dem 3 1/2fachen Vol. Wasser verdünnte, musste um so mehr einmal gebildete Aethylbenzoesäure vollkommen unversehrt bleiben.

Bei der Oxydation von Diäthylstilben wird demnach zuerst die Aethylgruppe angegriffen; die gebildete Säure

$$\begin{array}{l} HC \,.\, C_6H_4 \,.\, CO_2H \\ \| \\ HC \,.\, C_6H_4 \,.\, CO_2H \end{array}$$

kann aber in verdünnter Salpetersäure nicht bestehen und spaltet sich durch Sauerstoffzufuhr in zwei Molekulen Terephtalsäure. Auch das Diäthylstilben gehört also der Parareihe, und es kommt ihm folgende Formel zu:



[1] Fittig und König, 1867, Ann. chem. Pharm., 144, 294

IV. Verbindung von Monochloraldehyd mit Xylol.

Ebenso wie bei der Verbindung des Monochloraldehyds mit Aethylbenzol wurde bei derjenigen mit Xylol nur das Produkt der trockenen Destillation untersucht. Die Darstellung geschah absolut in der beim Diphenylmonochloräthan beschriebenen Weise. Indess zeigte das gewonnene Produkt keine grosse Lust zum Erstarren, und wurde desshalb einer fraktionnirten Destillation unterworfen.

Ein kleiner Theil geht zuerst bei 170—180° über — es ist dies wohl ein Zersetzungsprodukt des Dichloräthers, dessen Auftreten wir schon mehrfach zu beobachten Gelegenheit hatten. In Lösung von Schwefelkohlenstoff verbindet es sich nicht direkt mit Brom — dann steigt das Thermometer sofort auf 325—340°, wobei ein Oel übergeht, welches beim längeren Stehen theilweise erstarrt.

Der so erhaltene feste Körper wurde zur Trennung vom noch flüssig gebliebenen Antheile mit der Bunsen'schen Pumpe abfiltrirt, zwischen Fliesspapier gut ausgepresst, und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse gab folgende Zahlen :

0,1415 Gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4721 Kohlensäure, entsprechend 0,12875 Kohlenstoff und 0,0108 Wasser, entsprechend 0,01231 Wasserstoff.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{18}	216	91,53	91,00
H_{20}	20	8,47	8,70
	236	100,00	

Der Kohlenwasserstoff hat also die empirische Formel $C_{18}H_{20}$, und nach seinen Eigenschaften ist er nichts anders als das Tetramethylstilben.

$$\begin{array}{l} HC - C_6H_3\ (CH_3)_2 \\ \| \\ HC - C_6H_3\ (CH_3)_2 \end{array}$$

Er ist also als Aethylen zu betrachten, in dem zwei nicht an

demselben Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatome durch Xylolreste ersetzt sind.

Das Tetramethylstilben bildet glänzende Krystallflitter, die bei 105—106° schmelzen und unzersetzt destilliren. Das Verhalten gegen Lösungsmittel ist im Allgemeinen dasjenige des Diäthylstilbens. Es ist ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, etwas löslicher in Aether und Schwefelkohlenstoff.

In Lösung von Schwefelkohlenstoff verbindet sich der Kohlenwasserstoff direkt mit Brom, und es scheiden sich nach einiger Zeit kleine, glänzende Nadeln, die in Aether und Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich sind. Das Produkt konnte wegen der geringen Menge des vorhandenen Materials nicht näher untersucht werden.

Neben dem festen Tetramethylstilben entsteht nämlich eine grosse Menge von einem flüssigen bei etwa 335° siedenden Kohlenwasserstoff. Dieser konnte nicht frei von dem darin gelösten Stilben erhalten werden; es ist aber keinem Zweifel unterworfen dass hier ein wirkliches Isomer vom Tetramethylstilben vorliegt. Eine auch sehr verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird durch den Kohlenwasserstoff so lange entfärbt bis auf ein Molekül desselben ein Molekül Brom verbraucht ist, dann entweicht Bromwasserstoffsäure in Strömen und nach dem Abfiltriren von Spuren von Tetramethylstilbenbromid bleibt ein farbloses Oel das auch beim längeren Stehen an der Luft nicht erstarrt. Dies so charakteristische Verhalten ist, wie man weiss, den Isostilbenen eigenthümlich.

Wie soll man nun das gleichzeitige Auftreten von Tetramethylstilben und Tetramethylisostilben erklären? Es lag der Gedanke nahe diese Erklärung in der Natur des angewandten Steinkohlentheerxylols zu suchen, wissen wir doch durch die schönen Arbeiten von Fittig, dass das Xylol aus dem Steinkohlentheer kein einheitlicher Körper ist, sondern ein Gemenge von Para- und Metaxylol, welche sich durch fraktionnirte Destillation nicht trennen lassen. Ich musste demnach das Verhalten von synthetischem Xylol gegen Monochloraldehyd studiren. Am leichtesten zugänglich ist das Paraxylol und solches wurde auch nach Fittig's Vorgange aus Bromtoluol und Iodmethyl dargestellt. Nur durfte ich nach den Arbeiten

von Wallach nicht mehr das rohe, durch Bromiren von Toluol in der Kälte gewonnene Bromtoluol zu meinen Versuchen ohne Weiteres anwenden, sondern musste durch wiederholtes Erstarrenlassen unter H_2SO_4 und Abpressen das feste bei 28° schmelzende Bromtoluol gewinnen.

Mit dem synthetischen Xylol wurde nun in derselben Weise wie mit dem Steinkohlentherxylol verfahren und so wurden aus 29 Gr. Xylol und 19 Gr. Dichloräther etwa 2,5 Gr. einer ölformigen Verbindung und 0,3 Gr. von einem festen Kohlenwasserstoff erhalten.

Das Oel zeigte das schon öfters beschriebene Verhalten gegen Brom und wurde sonst nicht näher untersucht. Es ist wohl ein Tetramethylstilben, welches die beiden Methylgruppen in der Parastellung enthält.

Der feste Kohlenwasserstoff wurde ausgepresst und einmal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so glänzende Blättchen die bei 157° schmelzen und bei hoher Temperatur unverändert destilliren. In allen Lösungsmitteln ist er noch weniger löslich als die schon beschriebenen Stilbene.

Die Analyse gab folgende Zahlen.

0,1520 Gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,5100 Kohlensäure entsprechend 0,1391 Kohlenstoff und 0,1172 Wasser entsprechend 0,01302 Wasserstoff.

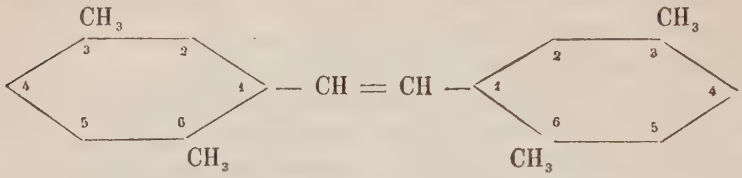
	Berechnet.		Gefunden.
C_{18}	216	91,53	91,51
H_{20}	20	8,47	8,56
	236	100,00	

Der Körper ist also mit dem Diäthylstilben und dem vorigen Tetramethylstilben isomer, und seinem Entstehen nach ist er ein Tetramethylstilben.

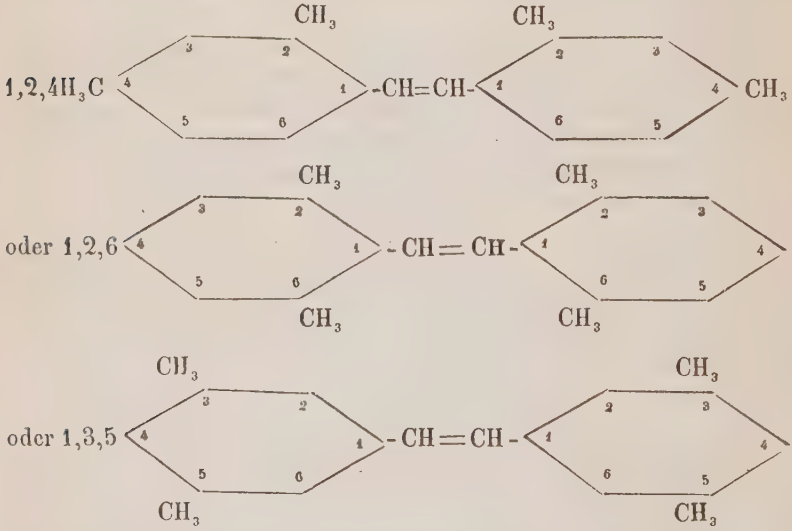
$$\begin{matrix} HC - C_6H_3 \,.\, (C_3H)_2 \\ \| \\ HC - C_6H_3 \,.\, (C_3H)_2 \end{matrix}$$

worin die beiden CH_3 Gruppen in der Parastellung enthalten

sind. Nach den heutigen Anschauungen kann aber nur eine solche Verbindung existiren, da 1 . 2 . 5 = 1 . 3 . 6.



Im Steinkohlentheerxylol kommt dagegen neben einer kleinen Menge Paraxylol eine sehr viel grössere Quantität Metaxylol (1,3) vor und aus dem Metaxylol können drei, nur durch die Stellung der doppeltgebundenen Kohlenstoffatomen verschiedene Stilbene entstehen.



Nach dem beim Dimethylstilben gesagten ist es nun leicht nachzuweisen, welcher von den drei Fällen in Wirklichkeit vorliegt. Das Stilben 1,2,6 würde bei der Oxydation eine bis jetzt noch nicht bekannte Xylylsäure (1, 2, 6) liefern, das Stilben 1,2,4 gäbe gewöhnliche Xylylsäure vom Schmelzpunkt 126°, das Stilben 1,3,5 Mesitylensäure vom Schmelzpunkt 166°. Es war demnach interessant die Oxydationsprodukte des Tetramethylstilbens zu studiren.

Von verdünnter Salpetersäure wird der Kohlenwasserstoff mit derselben Leichtigkeit wie die anderen Stilbene oxydirt. Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht wurde mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und damit eine verhältnissmässig geringe Menge Kohlenwasserstoff am Rückflusskühler 24 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit war die Oxydation beendigt. Trotz der starken Verdünnung der Salpetersäure scheint aber bei der Oxydation von Stilbenen immer eine nicht unbeträchtliche Quantität von Nitrokörpern zu entstehen und diese vermindern natürlich die Ausbeute an den betreffenden Säuren. Es wurde nicht versucht diese Bildung von Nitrokörpern durch noch stärkere Verdünnung der Salpetersäure aufzuheben. Nach Beendigung der Oxydation scheidet sich beim Erkalten eine ansehnliche Quantität eines weissen krystallinischen Niederschlags ab, welcher, wie die nähere Untersuchung ergab zum grössten Theil aus Xylylsäure (1,2,4) bestand. Die Säure wurde mit Wasserdämpfen überdestillirt, abfiltrirt, abgepresst und zur Entfernung von Spuren von Nitrokörpern einige Zeit unter häufigem Umschütteln mit Zinn und concentrirter Salzsäure gekocht. Bei dieser Behandlung schmilzt die Säure und schwimmt als dickes Oel in der Flüssigkeit umher. Nach dem Erkalten wurde sie abfiltrirt, in kohlensaurem Natron aufgelöst und aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden. Man erhält so ziemlich reine Xylylsäure. Zur Analyse wurde die Säure aus Alkohol umkrystallisirt.

0,1750 Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4600 Kohlensäure entsprechend 0,1255 Kohlenstoff und 0,1077 Wasser entsprechend 0,01198 Wasserstoff.

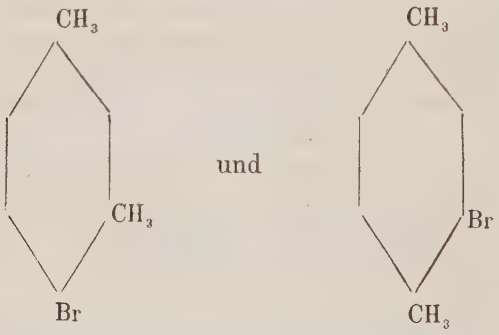
	Berechnet.		Gefunden.
C_9	108	72,00	71,69
H_{10}	10	6,67	6,84
O_2	32	21,33	
	190	100,00	

Aus einer Salzlösung wird die Säure als ziemlich voluminöses krystallinisches Pulver gefällt. Sie ist in kaltem Wasser

beinahe unlöslich, in kochendem schwer löslich. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt sie, bevor sie sich löst. Aus der bei Siedhitze gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt sie beim langsamen Erkalten in feinen farblosen Nadeln. In Alkohol, namentlich in siedendem, ist sie sehr leicht löslich. Beim freiwilligen Abdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure krystallisirt sie in grossen sehr gut ausgebildeten farblosen und wasserhellen Prismen. Sie schmilzt genau bei 122° und lässt sich ohne Zersetzung sublimiren.

Alle diese Eigenschaften stimmen genau für die von Fittig[1] erhaltene und beschriebene Xylylsäure, nur fand Fittig den Schmelzpunkt bei 126°, während ich meinen Körper noch so oft umkrystallisiren oder sublimiren mochte, immer schmolz er constant bei 122°. Dieser kleine Unterschied lässt sich aber leicht erklären.

Aus dem Gemenge von den zwei Bromxylolen

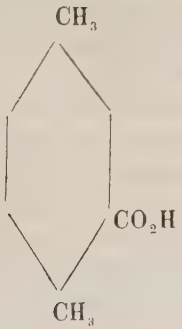


erhielt nämlich Fittig durch Einführung der Methylgruppe an die Stelle des Broms einen bestimmten und einheitlichen Körper, das Pseudocumol (1,3,4), und dieses gab bei der Oxydation Xylylsäure vom Schmelzpunkt 126° und Paraxylylsäure (1,3,4) vom Schmelzpunkt 163°. Diese Säuren entstehen in etwa gleicher Menge und lassen sich, wie Fittig nachgewiesen hat, leicht trennen.

Ganz anders ist es wenn man in das gewöhnliche Bromxylol an die Stelle des Broms direkt eine Carboxylgruppe einführt.

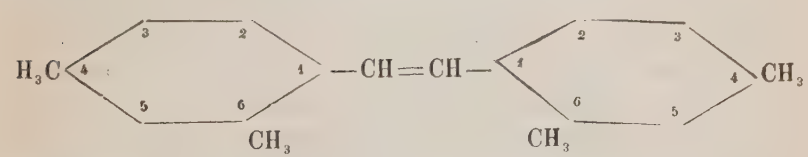
[1] Fittig, 1869. Ann. Chem. Pharm. 151,271.

So erhielt Kekulé[1] durch Behandeln von gewöhnlichem Bromxylol mit Natrium und Kohlensäure eine Säure vom Schmelzpunkt 122°, welche ihrem Entstehen nach nichts anders sein kann, als noch mit Spuren einer bis jetzt nicht bekannten Säure



gemengte Xylylsäure. Letztere Säure dankt ihren Ursprung dem Bromid des im Steinkohlentheer enthaltenen Paraxylols und diese Säure musste mein Produkt in derselben Weise verunreinigen. Auch zeigt es genau denselben Schmelzpunkt 122°.

Beim Xylol geht also wie beim Toluol das eine CH_3 an die Parastellung gegenüber den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen und somit ist die Stellung der anderen Methylgruppe durch die Stellung 1,3 des Xylols festgestellt. Es ist also das Tetramethylstilben aus Steinkohlentheerxylol zum grössten Theil wenigstens.



[1] Kekulé. Ann. Chem. Pharm. 137.

V. Verbindung des Monochloraldehyds mit Mesitylen.

Beim Mesitylen wurde das eine Mal Dichloräther, das andere Mal nach Paterno dargestelltes Monochloracetal zum Ausgangspunkt genommen. In beiden Fällen war aber die Ausbeute am Produkt der trockenen Destillation so gering, dass eine nähere Untersuchung mit grossen Kosten verbunden gewesen wäre. Immerhin steht fest dass der Hauptmenge nach ein ziemlich hoch siedendes Oel entsteht, welches genau das Verhalten des Diphenyläthylens zeigt. Eine auch sehr verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird durch den Kohlenwasserstoff zuerst vollkommen entfärbt, dann entweicht Bromwasserstoffsäure in Strömen und es bleibt ein beim längeren Stehen an der Luft erstarrendes Oel. Man erhält so prachtvolle Prismen die bei niedriger Temperatur schmelzen; aber selbst bei sehr langem Stehen erstarrte das Oel nie vollständig und die Destillation schien es theilweise zu zerstören. Es ist somit das Produkt der trockenen Destillation sicher kein Stilben, sondern allem Anschein nach ein Homolog des Diphenyläthylens.

$$CH_2 = C \begin{cases} C_6H_2\ (CH_3)_3 \\ C_6H_2\ (CH_3)_3 \end{cases}$$

VI. Monochloraldehyd und Chlorbenzol.

Während bei substituirten Benzolen, welche Methyl an Stelle von Wasserstoff enthalten, man bis zum Mesitylen hinaufsteigen muss um das Molekül gewissermassen so zu beschweren, dass die Umlagerung vollkommen unmöglich wird, genügt schon der Eintritt eines Chloratoms in das Benzol um die Bildung von Stilbenen zu verhindern und der Reaction ihren regelmässigen Gang zurück zu geben. Das angewandte Chlorbenzol siedete constant bei 132°.

Es verbindet sich weniger leicht mit Monochloraldehyd als das Benzol und das Produkt der trockenen Destillation dieser Verbindung ist ein farbloses bei etwa 280-285° siedendes Oel. Höchst wahrscheinlich wird so nichts anders erhalten als ein Dichlordiphenyläthylen.

$$CH_2 = C \begin{cases} C_6H_4Cl \\ C_6H_4Cl \end{cases}$$

Von Natrium wird der Kohlenwasserstoff äusserst leicht, wohl unter Bildung von diphenylartigen Körpern angegriffen. Mit Brom verbindet er sich weniger leicht als das Diphenyläthylen und auch von der gewöhnlichen Chromsäuremischung wird er ziemlich schwer oxydirt. Charakteristisch ist dass bei der Oxydation keine Spur einer aromatischen Säure entsteht, was in der Regel nur bei Isostilbenen geschieht.

VII. Monochloraldehyd und Naphthalin.

Das Produkt der trockenen Destillation des Dinaphtylmonochloräthans ist ein über 360° siedendes Oel, welches auch beim längeren Stehen nicht erstarrt. In Lösung von Schwefelkohlenstoff verbindet es sich mit Brom unter Entweichen von Bromwasserstoffsäure. Dies Verhalten ist aber durchaus nicht charakteristisch für den Kohlenwasserstoff, da Naphtalin genau dieselbe Eigenschaft zeigt. Das so entstandene Bromid ist ein zähflüssiges Oel, das nicht näher untersucht wurde.

Nur die Oxydation konnte die Natur des Körpers aufklären. War es ein dem Diphenyläthylen entsprechendes Dinaphtyläthylen, so musste Dinaphtylketon enstehen; entsprach es dem Stilben, so musste man aus einem Molekül Kohlenwasserstoff zwei Moleküle Naphtoesäure erhalten. Letzteres ist nun scheinbar der Fall.

Indess wird bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure zugleich die Nitrogruppe in den Kohlenwasserstoff eingeführt und genau wie Fittig bei der Oxydation von Methylnaphtalin, erhält man auch hier eine Säure von sehr unlieblichen Eigenschaften die nicht näher studirt wurde.

Ich glaube dennoch mit Sicherheit annehmen zu können, dass beim Erhitzen der Verbindung von Naphtalin mit Monochloraldehyd molekülare Umlagerung stattgefunden hat und dass dem Kohlenwasserstoff also folgende Formel zukommt.

$$\begin{array}{l} CH \,.\, C_{10}H_7 \\ \| \\ CH \,.\, C_{10}H_7 \end{array}$$

II.

Ueber die Verbindung

VON

CROTONCHLORAL

mit Benzol.

Bis jetzt sind die Verbindungen von Methyl- und Aethylaldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen dargestellt und beschrieben worden ; von höheren Aldehyden wusste man nach den Angaben[1] von Herrn Prof. Bæyer nur so viel, dass das Crotonchloral ebenfalls mit Benzol eine Verbindung eingeht. Diese soll nun etwas näher beschrieben werden.

Diphenyltrichlorquarten.

4 Theile Benzol (2 Mol.) wurden mit 5 Theilen Crotonchloralhydrat (1 Mol.) zusammengebracht und mit einem Gemisch von etwa gleichen Theilen gewöhnlicher concentrirter und rauchender Schwefelsäure behandelt. Es findet indess die Reaction nur beim Schütteln statt, wobei die Flüssigkeit sich röthlich färbt und trübe wird. Man gibt nun unter fortwährendem Schütteln das Schwefelsäuregemisch hinzu, bis ungefähr das dreifache Volumen der ursprünglichen Flüssigkeit verbraucht ist, lässt einen Tag ruhig stehen, und giesst die gebildete krystallinische Masse in etwa das 10- bis 20fache

[1] Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, VI, 223.

Volumen Wasser. Die wieder geschmolzene Masse wird dann durch öfteres Waschen mit heissem Wasser von unzersetztem Crotonchloral befreit, in Alkohol gelöst, mit Thierkohle einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt und die Lösung abfiltrirt. Beim Erkälten krystallisirt der grösste Theil des Diphenyltrichlorquartens sofort aus und die Verbindung wird so im reinen Zustande und beinahe quantitativ gewonnen.

Die Analyse ergab:

I. 0,2064 Gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4647 Kohlensäure entsprechend 0,1267 Kohlenstoff und 0,0789 Wasser entsprechend 0,00877 Wasserstoff.

II. 0,4777 Gr. Substanz gaben 0,6436 Chlorsilber und 0,0118 Silber entsprechend 0,1630 Chlor.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{16}	192	61,64	61,39
H_{13}	13	4,17	4,25
Cl_3	106,5	34,19	34,12
	311,5	100,00	

Hiernach hat die Reaction wieder nach dem bekannten Schema stattgefunden

$$C_3H_2Cl_3 \cdot CHO + 2C_6H_6 = C_3H_2Cl_3 \cdot CH(C_6H_5)_2 + H_2O$$

Nur in den letzten Mutterlaugen bleiben Spuren von einem gelben zähflüssigen Oele über dessen Natur ich nichts näheres angeben kann.

Das Diphenyltrichlorquarten aus Aether Alkohol umkrystallisirt bildet farblose halb zolllange Prismen, die bei 80° schmelzen und bei höherer Temperatur unter Salzsäure-Entwicklung sich zersetzen. 1 Theil löst sich bei 25° etwa in 4 Thl. Aether und in 48 Thl. abs. Alkohol. Der Kohlenwasserstoff ist somit schwer löslich in kaltem Alkohol und leicht löslich in Aether, er ist ebenfalls leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Ueber die Krystallform hatte Herr Dr. C. Hintze die Güte mir Folgendes mitzutheilen:

Krystallsystem : Monoklinisch

Axenverhältniss : Klinodiagonale (α) zu Orthodiagonale (ξ)

$a : b = 1{,}0865 : 1$

Axenschiefe (γ) $= 120°8'7$

Auftretende Flächen : $p = \infty P = (a : b : \infty c)$

$a = \infty \breve{P} \infty = (a : \infty b : \infty c)$

$c = oP = (\infty a : \infty b : \infty c)$

Winkeltabelle.

	Berechnet.	Gemessen.
p : p (über a)	= 93°34′	—
p : p (über b)	= —	86°26′
a : p	= 136°47′	136°48′
c : p	= —	111°28′
a : c	= 120°8′7	120°11′

Die farblosen durchsichtigen Krystalle sind nach p nadelförmig ausgedehnt, die Flächen glänzend.

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene; der Axenwinkel ist spitz und die erste Mittellinie ungefähr parallel der Verticalaxe.

Verhalten des Diphenyltrichlorquartens gegen Brom und gegen Oxydationsmittel.

Beim Studium des Kohlenwasserstoffs hoffte ich einige Anhaltspunkte über die Constitution vom Crotonchloral zu gewinnen; allein ich muss sogleich bemerken, dass alle meine Bemühungen in dieser Hinsicht erfolglos geblieben sind.

Eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wirkt auf das Diphenyltrichlorquarten auch in zugeschmolzenen Röhren bei 180° nicht ein; ebensowenig wirkt Brom bei gewöhnlicher Temperatur; beim höheren Erhitzen tritt Bromwasserstoffsäure aus und man erhält eine zähflüssige Schmiere.

Auch von Oxydationsmitteln wird der Kohlenwasserstoff äusserst schwierig angegriffen. 5 Gr. Kohlenwasserstoff wurden

mit 10 Gr. Kaliumbichromat und 15 Gr. Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt war, zwei Tage lang am Rückflusskühler im gelinden Sieden erhalten. Nach dieser Zeit hatte sich die Mischung grünlich gefärbt und es konnten im Rückstand geringe Mengen von Benzoesäure nachgewiesen werden; von einer andern destillirbaren oder mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure war auch keine Spur vorhanden. Bei der Oxydation von ungesättigten Verbindungen wird nun meistens angenommen, dass die Spaltung an dem Orte vor sich geht, wo doppelte Bindung stattfindet. Aus einer nach dem gewöhnlichen Schema entstandenen Verbindung von Crotonaldehyd und Benzol $CH_3 . CH = CH . CH(C_6H_5)_2$ würde man demnach Essigsäure und Diphenylessigsäure — aus der Verbindung von Crotonchloral und Benzol, Diphenylessigsäure und irgend eine der gechlorten Essigsäuren als erstes Zersetzungsprodukt erhalten. Das Diphenyltrichlorquarten ist jedoch so schwer oxydirbar, dass es nahe liegt anzunehmen diese Körper werden schon im Entstehungszustande weiter zerstört und somit kann die Oxydation zu keinem bestimmten Resultate führen. Dasselbe Verhalten gegen Brom und gegen Oxydationsmittel zeigt wohl die Trichlorcrotonsäure selbst, und auch die von Herrn Prof. Bæyer entdeckten Aethylenkörper wie zum Beispiel das Diphenyldichloräthylen[1] sind in der Hinsicht vollkommen analog.

Einwirkung von HCl entziehenden Mitteln auf das Diphenyltrichlorquarten.

Es wurde schon oben erwähnt dass der Kohlenwasserstoff bei der trockenen Destillation sich unter Salzsäure Entwicklung zersetzt, und man erhält ein gelbes Oel das sich nicht unzersetzt destilliren lässt und das bei erneuter Destillation immer von Neuem Salzsäure verliert.

Alkoholische Kalilauge liefert ein ebenso wenig erquickliches Resultat. Der Kohlenwasserstoff wurde einen Tag am Rück-

[1] Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft, VI, 220.

flusskühler mit alkoholischer Kalilauge im Wasserbade erhitzt; dann das Reactionsprodukt in Wasser gegossen und mit Aether extrahirt.

Es hatte sich ein gelbes, beim Stehen an der Luft immer zähflüssiger werdendes Oel von eigenthümlichem Geruch gebildet. Dies Oel liess sich aber nicht unzersetzt destilliren, so dass von jeder näheren Untersuchung Abstand genommen werden musste.

Es wurden nun die verschiedensten Salzsäure entziehenden Mittel versucht: Cyankalium, essigsaures Kalium, essigsaures Silber, alkoholisches Ammoniak, u. s. w., aber alle ohne den gewünschten Erfolg und es ist daher wohl unnöthig diese Versuche zu beschreiben.

Einwirkung von Salpetersäure auf das Diphenyltrichlorquarten.

Längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure gibt ebenso wie das Behandeln mit kalter rauchender Salpetersäure nur ein Nitroprodukt. Zur Darstellung desselben wird das Diphenyltrichlorquarten in kleinen Antheilen in rothe rauchende Salpetersäure eingetragen, dann wird gelinde erwärmt und das Produkt in Wasser gegossen. Man erhält so den Nitrokörper als amorphes Pulver, das aus heissem Alkohol in kleinen Tafeln krystallisirt; aus heisser rauchender Salpetersäure war es nicht krystallisirt zu erhalten. Zur Analyse wurde die Verbindung über Schwefelsäure getrocknet.

0,4076 Gr. Substanz gaben 0,4044 Chlorsilber und 0,0096 Silber entsprechend 0,1071 Chlor.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{16}	192	47,82	
H_{11}	11	2,74	
N_2	28	6,97	
O_4	64	15,94	
Cl_3	106,5	26,53	26,27
	401,5	100,00	

Demnach ist die Verbindung Dinitrodiphenyltrichlorquarten $C_4H_3Cl_3\ (C_6H_4\ .\ NO_2)_2$.

Der Körper ist sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und kaltem Alkohol, etwas leichter in heissem, leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform. Er schmilzt und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen.

Von alkoholischer Kalilauge wird das Dinitrodiphenyltrichlorquarten äusserst leicht angegriffen unter Bildung von braunen Schmieren.

Der Versuch es mit Zinn und Salzsäure zu reduciren misslang. Erhitzt man es dagegen mit alkoholischem Schwefelammonium am besten in zugeschmolzenen Röhren, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun, und man erhält ein Amidoderivat, das jedoch seiner unlieblichen Eigenschaften wegen nicht näher untersucht wurde.

Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf das Diphenyltrichlorquarten.

Schon beim längeren Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wirkt rauchende Schwefelsäure auf Diphenyltrichlorquarten langsam ein; rascher geht die Reaction beim gelinden Erhitzen und es löst sich der Kohlenwasserstoff vollständig zu einer dunkelbraun gefärbten Flüssigkeit. Diese wird in Wasser gegossen, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und so das Barytsalz der gebildeten Sulfosäure gewonnen. Allein weder das Baryt- noch das Natriumsalz waren im krystallisirten Zustande zu erhalten, und es blieb somit nichts anderes übrig als die wässerige Lösung des Barytsalzes mit Alkohol zu fällen, das gefällte allerdings noch etwas braun gefärbte Salz wieder in Wasser zu lösen und auf dem Wasserbade zu trocknen.

Die Barytbestimmung ergab:

0,4739 Gr. Substanz gaben 0,1858 schwefelsauren Bary entsprechend 0,1092 Barium.

Berechnet für $C_4H_3Cl_3(C_6H_4 \cdot SO_3)_2Ba$	Gefunden.
22,60	23,05

Demnach ist es das Barytsalz einer Diphenyltrichlorquartendisulfosäure, und höchst wahrscheinlich kommt dem Körper obige Formel zu, indem darin die Sulfogruppen symmetrisch vertheilt sind. Etwas bestimmtes lässt sich aber nicht angeben.

Einwirkung von Natriumamalgam auf das Diphenyltrichlorquarten.

Während die Verbindungen von Chloral mit Phenolen sich durch Natriumamalgam äusserst leicht reduciren lassen, weiss man durch die Untersuchungen von Goldschmiedt, dass die Verbindung von Chloral mit Benzol mehrerer Monate dazu bedarf, und genau dasselbe Verhalten zeigen die Verbindungen von Chloral mit anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Crotonchloralverbindung ist nun den Chloralverbindungen in so fern analog als auch nach monatelangem Stehen mit Natriumamalgam das gebildete Oel noch chlorhaltig war. In physikalischer Hinsicht zeigt aber dies Oel die unlieblichen Eigenschaften des Produktes der Einwirkung alkoholischer Kalilauge und somit wurde das weitere Studium aufgegeben.

Da nun der Eintritt einer negativen Hydroxylgruppe in den Phenylrest so verändernd einwirkt auf das Verhalten dieser Körper gegen Natriumamalgam, konnte möglicherweise der Eintritt der negativen Sulfogruppe in demselben Sinne die Eigenschaften des Diphenyltrichlorquartens verändern. In der That wird das Natriumsalz der Diphenyltrichlorquartendisulfosäure sehr leicht von Natriumamalgam angegriffen und nach kurzer Zeit war die Einwirkung beendigt. Der zweite Theil der Aufgabe, die Sulfogruppen herauszunehmen, wollte jedoch nicht gelingen. Aus der Benzolsulfosäure z. Beisp. wird durch blosses Erhitzen Benzol regenerirt, aus der Toluolsulfosäure Toluol, und dieser Weg war früher der allgemein befolgte um reine aromatische Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Es ist sogar bei diesen Kohlenwasserstoffen nicht nöthig die freie Sulfosäure darzustellen und man braucht nur das Natriumsalz derselben mit wasserfreier Oxalsäure zu erhitzen um den zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff zu regeneriren. Wie schon erwähnt war dies bei der Crotonchloralverbindung nicht der Fall und somit musste vom weiteren Studium derselben Abstand genommen werden.